UNIVERSITÉ DE PARIS

LABORATOIRE DE PHYSIQUE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

T H E S E

présentée à

l'UNIVERSITE PARIS VII

pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel SCHOTT

Sujet de la Thèse : Création de porteurs dans l'Anthracène cristallin sous forte densité d'excitation.

Soutenue le 1972, devant la Commission d'Examen

M. P. AIGRAIN — Président

MM. M. MAGAT, C. BENOIT A LA GUILLAUME — Examinateurs

Université PARIS VII - Ecole Normale Supérieure

Groupe de Physique des Solides

T H E S E présentée

pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel SCHOTT

Sujet de la Thèse : Création de porteurs dans l'Anthracène cristallin sous forte densité d'excitation.

Soutenue le 1972

devant la commission d'examen composée de :

M. P. AIGRAIN	:	Président
MM. M. MAGAT	:	Examinateurs
C. BENOIT A LA GUILLAUME	:	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce texte est né d'une obligation académique, selon laquelle un travail n'accède à la pleine existence que s'il est coulé dans une certaine forme. Cette forme implique que ce travail se donne les apparences d'une oeuvre solitaire et personnelle, et de fait ses imperfections de fond et de forme sont bien miennes. Pour le reste, je ne saurais faire la part de la contribution de tous ceux avec qui j'ai, au cours de dix années, travaillé sur les cristaux moléculaires.

Parmi eux tous, d'Alger et de Paris, il en est quatre à qui je veux adresser des remerciements particuliers, et qui ne doivent rien à la courtoisie d'usage dans cette page ; Goéry Delacôte qui au cours de dix ans de travail commun a si souvent eu l'idée qui fait avancer un problème ou redresse une idée fausse, Jeanne Berréhar à qui la partie expérimentale de ce travail doit tout, Boualem Sansal, grâce à qui plusieurs idées vagues ont pris substance expérimentale, Marvin Silver qui nous a fait pendant un an bénéficier de son expérience et de son imagination.

Mais je dois aussi beaucoup au travail quotidien avec les autres membres de l'équipe : Habib Bouchriha, Philippe Delannoy, Philippe Devaux, Vladimiro Ern, Jean-Louis Fave, Alain Feno, Jean Fourny, Claudine Guthmann, Christian Meyer, Jean Monge, Laure-Anne Némirouvsky, Pierre Quédec et Andrée Tiberghien.

Je veux aussi remercier parmi tous ceux à qui je dois de fructueuses discussions, John Hirsch, Martin Pope et surtout Dick Jarnagin et René Voltz.

Enfin, la contribution la moins importante n'est pas celle de Solange Girard, qui a transformé avec une célérité et une exactitude étonnantes des pages souvent informes en le présent texte.

A tous, je veux répéter mes remerciements et l'affirmation de mon amitié.

Ce travail, ni aucun de ceux qui sont sortis à Paris ou à Alger, de l'équipe des Cristaux Moléculaires n'aurait pas existé sans la confiance et le soûtien que dès le début Pierre Aigrain a apportés

à une équipe de jeunes chercheurs sans diplômes ; pour cela et pour l'intérêt qu'il a continué à nous manifester, ce travail est un peu son oeuvre, et je lui en suis reconnaissant.

Monsieur le Professeur Magat et Monsieur Benoit à la Guillaume ont accepté la charge de lire un texte hâtif et de participer à ce jury. De cela, et de l'intérêt qu'ils ont auparavant porté à notre travail, je suis heureux de les remercier.

"Messieurs,

En faisant le détail des circonstances relatives au cas important que j'ai l'honneur de communiquer à cette savante Société, je m'abstiendrai entièrement de remarques préliminaires quelconques sur la cause supposée des effets que j'ai produits."

in Alph. TESTE (Dr en Médecine)
"Le Magnétisme Animal Expliqué"
p. 465, "Relation d'un cas heureux
d'amputation de la cuisse"
chez J.B. Baillière (1845)

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549227_0031

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I - ETATS EXCITES DE L'ANTHRACENE ET CONDITIONS D'OBSERVATION DE L'IONISATION 5

I.1. Spectre d'absorption du cristal d'Anthracène. Excitons 5

I.1.1. Transitions permises. Exciton singulet 5

I.1.2. Transitions interdites. Exciton triplet 7

I.1.3. Résumé 9

I.2. Energie nécessaire à la création d'une paire 9

I.2.1. Difficulté de déterminer la valeur du gap 9

I.2.2. Calcul de E_G 11

I.2.3. Mesure de A_c 13

I.2.4. Photoémission des électrodes 18

I.3. Propriétés de transport de l'Anthracène et leur effet sur le rendement de création de porteurs observables 21

I.3.1. Mobilité et recombinaison des porteurs thermiques 21

I.3.2. Théorie de la recombinaison initiale 24

I.3.3. Conséquences de la recombinaison initiale 28

I.4. Mécanismes possibles de création de porteurs 28

Appendice I.A - Structure moléculaire et cristalline de l'Anthracène 31

Bibliographie du Chapitre I 32

CHAPITRE II - PHOTOCONDUCTION DE L'ANTHRACENE SOUS EXCITATION OPTIQUE INTENSE 37

II.1. Introduction. Existence de processus à plusieurs quanta 37

II.2. Un cas simple : excitation par un laser déclenché à rubis. Photoionisation des excitons singulets 39

II.2.1. 39
II.2.2. Création d'excitons singulets par absorption multiphotonique 40
II.2.3. Photoionisation à trois photons 41
II.2.4. Photoionisation des singulets par les photons du Rubis 45
II.2.5. Rôle des triplets 48
II.2.6. Résultats expérimentaux 50
II.3. Expériences en lumière faiblement absorbée 51
II.3.1. Absorption de l'Anthracène entre 4000 et 4500 Å 52
II.3.2. Conditions d'observation des différents processus à 2 quanta 53
II.3.3. Photoconduction en lumière faiblement absorbée. Première série d'expériences 61
II.3.4. Deuxième série d'expériences $4150 < \lambda < 4250$ Å 63
II.3.5. Lumière très faiblement absorbée : $4300 < \lambda$ Dépiégeage des trous par les excitons singulets et les photons 76
II.3.6. Comparaison avec d'autres mesures de α_{SS} et $\sigma_{S\Phi}$ 86
II.3.7. Phénomènes mettant en jeu des excitons triplets 90
II.4. Conclusion et discussion 93
II.4.1. Valeur des rendements 93
II.4.2. Origine de la faible valeur du rendement 95
Bibliographie du Chapitre II 99

CHAPITRE III - EXCITATION DE L'ANTHRACENE PAR DES PARTICULES CHARGEES 105
III.1. Introduction. Excitation par les particules. Nature du processus de perte d'énergie 105
III.1.1. Bombardement par des particules 105
III.1.2. Premiers résultats expérimentaux 108
III.2. Modèle de la recombinaison en colonnes 110
III.2.1. Les rendements de conduction observés ne sont pas les rendements primaires 110

III.2.2. Rôle de la recombinaison bimoléculaire "en colonnes" 113
III.2.3. Résultats expérimentaux 117
III.2.4. Discussion des résultats expérimentaux 121
III.2.5. Informations apportées par la scintillation 127
III.2.6. Création de porteurs par des particules plus lourdes 129
III.3. Possibilité de l'existence simultanée des recombinaisons en colonnes et géminée. Applications 131
III.3.1. Discussion générale et cas de l'Anthracène 131
III.3.2. Application à d'autres milieux 135
III.3.3. Conclusions 139
III.4. Scintillation de l'Anthracène. Effet des interactions d'excitons 141
III.4.1. Rappel des propriétés de l'Anthracène utiles à l'analyse de la scintillation 142
III.4.2. Discussion qualitative de la scintillation engendrée par une particule chargée incidente dans une direction quelconque 143
- Processus primaires 143
- Evolution des électrons secondaires énergiques 145
- Evolution des porteurs thermiques. L'étape de recombinaison 146
- L'étape rapide de la scintillation. Rôle des interactions entre excitons 146
- Différences entre électrons et particules plus lourdes 149
- Modèle simplifié pour l'étude de la désactivation et de la diffusion de singulets en présence de nombreux triplets immobiles 152
- Phénomènes aux temps longs 158
- Influence des électrons secondaires énergiques 161

III.4.3. Tests expérimentaux possibles . 169

Appendice III.2.A. "Remarks on the process of carrier generation in electron-bombarded crystalline Anthracene" - Mol. Cryst. 5 pp 229-243 (1969) 171

Appendice III.2.B. "Yield of carrier generation in organic solids under electron bombardment - Mol. Cryst. 10, pp 399-409 (1970) 187

Appendice III.2.C. 199

Appendice III.4.A. 201

Bibliographie du Chapitre III 203

Indignor quandoque bonus dormitat Homerus
Verum opere in longo fas est obrepere somnum

H. Fielding
Tom Jones I, p. 186 (Gallimard)

INTRODUCTION

Dans un semiconducteur ordinaire, le seuil de photoconduction est en général étroitement lié au seuil d'absorption fondamentale correspondant aux transitions bande à bande [1]. Lorsque l'étude de la photoconductivité des cristaux moléculaires a commencé, et en particulier celle de l'Anthracène, dont il sera seulement question dans ce travail, on a en effet trouvé une photoconductivité assez intense associée à l'absorption du cristal dans le proche ultra-violet [2]. Assez tôt cependant on a constaté que ce courant est d'autant plus élevé que le coefficient d'absorption est plus grand, et LYONS a le premier proposé ce qui paraît aujourd'hui l'explication correcte : les porteurs sont seulement créés en surface, ou au voisinage immédiat de celle-ci, et le courant croît avec le flux d'excitons à la surface [3]. Cette situation est très différente de celle qui prévaut dans les semiconducteurs, où les porteurs sont au contraire recombinés en surface, et où le photocourant tend à être plus faible pour des absorptions plus grandes [1][4][5].

On est donc conduit à attribuer la photoconduction observée dans la première absorption intense de l'Anthracène à un processus extrinsèque d'ionisation d'exciton sur un centre - impureté chimique ou imperfection physique - : il y a en effet transport d'énergie, mais sous forme neutre, du volume vers la surface. On a trouvé depuis d'autres preuves de l'exactitude de cette hypothèse :

- En général, le rendement en trous est très supérieur au rendement en électrons ; leur rapport varie avec les conditions expérimentales.

- Si on modifie la surface, on modifie les rendements de photoconduction [6][7].

On ne saurait dire cependant que les détails de ce phénomène soient même aujourd'hui compris. Mais ayant admis que sa présence dépend de celle de centres, donc d'impuretés, on a cherché à l'éliminer par une préparation soigneuse de la surface. Et en effet, si un cristal très pur est clivé sous vide et placé entre deux électrodes avec lesquelles il ne fait pas contact - un couplage capacitif suffit si on veut seulement observer des transitoires de photocourant excités par un éclair lumineux -, et si on l'éclaire avec un flux peu intense, la photoconduction disparaît. Qu'il ne s'agit pas d'un artefact expérimental est montré par la réapparition de photocourant pour des photons d'énergie supérieure à 3,9 eV [8]. En l'absence d'impuretés, il n'y a donc pas ionisation des excitons engendrés vers 3 eV, malgré une durée de vie relativement longue : 3.10^{-8} s. On en conclut que l'énergie nécessaire à la création d'une paire électron-trou est supérieure à 3 eV.

Une première question est de connaître cette énergie. Nous verrons ci-dessous, dans le Chapitre I, qu'elle n'est pas accessible directement comme elle l'est dans les semiconducteurs, mais qu'on a cherché à la déduire indirectement des résultats de certaines expériences. On trouve ainsi une énergie de l'ordre de 3,7 eV pour le gap. Pourtant, on ne peut mettre en évidence de création de paire si l'énergie déposée, de quelque manière que ce soit, dans le cristal, n'atteint pas environ 3,9 eV.

En effet, la faible mobilité des porteurs, et la faible constante diélectrique, favorisent des mécanismes de recombinaison extrêmement efficaces. Avant d'aborder notre travail proprement dit il sera donc nécessaire, au § I.3 d'aborder ce problème de la recombinaison.

Ayant réglé le problème de l'énergie nécessaire à la création d'une paire, on peut aborder celui des mécanismes intrinsèques de photoconduction. Avec des photons d'énergie suffisante, on a dit qu'on engendre en effet des paires électron-trou. Ce processus a été étudié en détails par J. HORNIG et ses collaborateurs [8][9] puis par GEACINTOV et POPE [10], il ne fait pas l'objet de ce travail.

Par ailleurs, un cristal d'Anthracène excité à 4000 Å peut contenir des densités élevées d'excitons, de durée de vie notable, comme nous le verrons au § I.1. On peut donc concevoir un autre type de processus intrinsèque, où l'énergie nécessaire à la création d'une paire est apportée par la coopération de deux excitons, ou par l'excitation d'un exciton par un photon qui à lui seul n'aurait pas une énergie suffisante pour créer une paire *. SILVER [11] a été le premier à apporter une indication expérimentale de l'existence de tels processus, qui sont étudiés au Chapitre II. Nous verrons que nombre de mécanismes sont imaginables, et que dans la plupart des situations expérimentales ils joueront des rôles comparables, bien que leur étude détaillée soit délicate. Nous montrerons que tous les processus énergétiquement possibles existent, et que dans les cas où leur rendement a pu être mesuré, on obtient des valeurs comparables.

Ceci nous amènera à nous poser le problème de l'efficacité de l'autoionisation des états superexcités, et de la recombinaison des états ionisés. Pour l'aborder par un autre biais, nous nous sommes intéressés à l'excitation de l'Anthracène par des électrons ou des particules. Son étude fait l'objet du Chapitre III.

Bien qu'un modèle assez cohérent des états excités de l'Anthracène puisse ainsi être obtenu, les informations recueillies sont encore trop incomplètes pour que les questions posées soient résolues. On ne sait toujours pas se représenter avec précision le mécanisme d'ionisation de l'Anthracène, ni par des photons de quelques eV, ni par des particules chargées.

---

* La création de paires est aussi possible par transition multiphotonique [12]

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

1) Cf R.A. SMITH
"Semiconductors" (Cambridge U. Press) (1959)

2) Pour une discussion des premiers résultats, voir par exemple la revue de J. KOMMANDEUR dans "Physics and Chemistry of the Organic Solid State. D. Fox, MM. Labes et A. Weissberger Ed. (Interscience) (1965)

3) L.E. LYONS
J. Chem. Phys., 23, 220 (1955)
Pour une étude approfondie, voir
J.W. STEKETEE et J. de JONGE
Philips Res Repts., 17, 363 (1962)

4) O. GARRETA et J. GROSVALET
Progr. Semicon., 1, 165; P. Aigrain Ed (Heywood) 1956

5) H.B. DEVORE
Phys. Rev., 102, 861 (1956)

6) D.C. HOESTEREY
J. Chem. Phys., 36, 557 (1962)

7) B. MULDER
Philips Res. Repts. Suppl. n°4 (1968)

8) C.L. BRAUN et J.F. HORNIG
Proceedings, IVth Organic Crystal Symposium, Enschede 1968
p. 121

9) G. CASTRO et J.F. HORNIG
J. Chem. Phys., 42, 1459 (1965)

10) N. GEACINTOV et M. POPE
J. Chem. Phys., 45, 3884 (1966) & 47, 1194 (1967)
Proceeding of the 2nd Conf. on Photoconductivity.
E.M. Pell Ed., Stanford (1969), p. 289, Pergamon

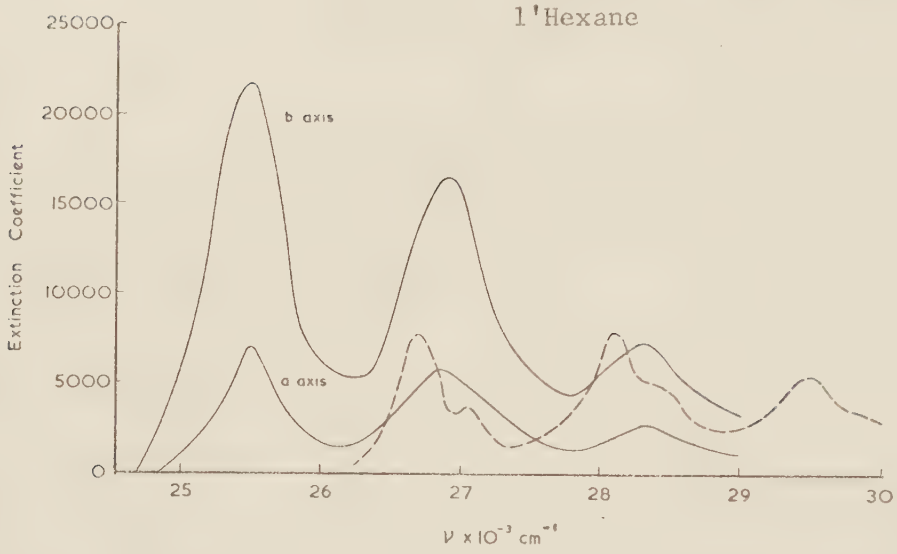
11) M. SILVER, D. OLNESS, M. SWICORD et R.C. JARNAGIN
Phys. Rev. Let., 10, 12 (1962)

12) F.C. STROME
Phys. Rev. Let., 20, 3 (1968)

Fig. I,1

SPECTRE D'ABSORPTION DE LA PREMIERE TRANSITION PERMISE DU CRISTAL D'ANTHRACENE

------ Absorption d'une solution dans l'Hexane



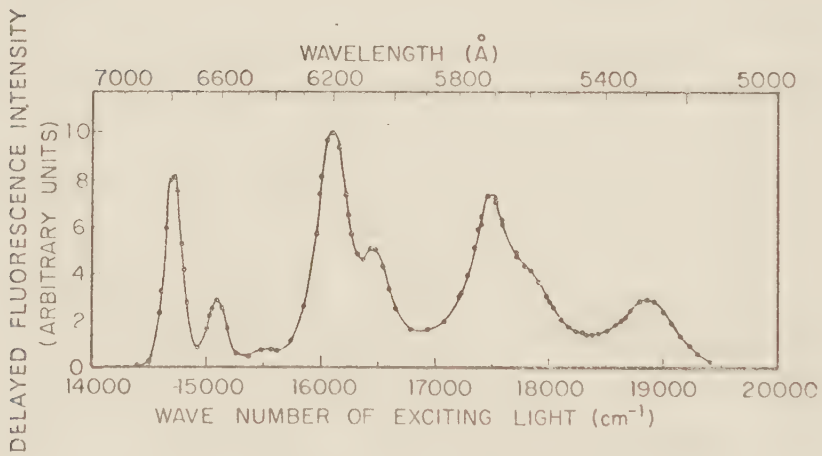


Fig. I,2

SPECTRE D'ABSORPTION DE LA FLUORESCENCE RETARDEE

(première transition singulet-triplet)

L'ordonnée est proportionnelle au carré du coefficient d'absorption

CHAPITRE I

ETATS EXCITES DE L'ANTHRACENE ET CONDITIONS D'OBSERVATION DE L'IONISATION

I.1. SPECTRE D'ABSORPTION DU CRISTAL D'ANTHRACENE. EXCITONS

I.1.1. Transitions permises. Exciton singulet

L'Anthracène cristallin absorbe fortement toutes les longueurs d'onde inférieures à 4000 Å environ. La fig. I,1 montre le spectre d'absorption à 300°K entre 3000 et 4000 Å, soit entre 3 et 4 eV, comparé au spectre d'absorption de la molécule en solution. Il s'agit d'une transition singulet-singulet de l'état fondamental A_g à un état excité B_u. La transition est permise par les règles de symétrie. On voit une progression de transitions vibroniques d'intensités décroissantes, séparées de 1400 cm^{-1} environ, très semblables dans les deux cas : le passage au cristal entraîne

- un léger affinement des bandes, qui devient plus sensible à basse température, laissant voir une structure vibronique plus riche, sans que jamais la largeur de raie descende au-dessous de $\sim 10^2 cm^{-1}$,

- un faible déplacement vers le rouge,

- un dédoublement de chaque raie en deux raies polarisées perpendiculairement, l'une // l'axe a du cristal, l'autre // l'axe b. Les deux composantes de la raie 0-0 sont distantes de 300 cm^{-1} environ.

Ces différences s'expliquent quantitativement par l'effet du champ cristallin sur une transition moléculaire localisée, sans faire intervenir d'interaction avec aucun état ionisé [1]. Le déplacement est dû aux interactions de Van de Waals avec les molécules voisines. Le dédoublement,

expliqué pour la première fois par DAVYDOV [2] et qui porte son nom, est dû à l'existence dans la maille de deux molécules non-équivalentes (voir Appendice I.A). Cette transition a aussi été étudiée en calculant explicitement les interactions à partir des fonctions d'onde moléculaires cristallines. On peut alors calculer l'effet des états ionisés (de transfert de charge), sur le dédoublement de DAVYDOV, et on trouve qu'il est négligeable [3].

L'état excité cristallin formé, et qui correspond au premier état excité singulet de la molécule, est donc un exciton neutre où électron et trou sont sur le même site moléculaire, ce qu'on appelle un exciton de FRENKEL [4]. Cet état est mobile dans le cristal, sa longueur de diffusion est de l'ordre de 500 Å, légèrement anisotrope [5] ; la structure cristalline est en effet très anisotrope, mais la transition étant dipolaire électrique permise, l'interaction à longue distance atténue l'effet de l'anisotropie. La durée de vie de cet exciton singulet est de l'ordre de 10^{-8}s. Il se désactive essentiellement par fluorescence, une faible fraction se transformant par croisement intersystème en l'exciton triplet dont il va être question maintenant. Sur la fig. I,1, on voit que la raie 0-0 de la transition est intense, car la géométrie de la molécule et les constantes de force des liaisons sont très semblables dans les deux états ; la raie 0-0 de la fluorescence est donc totalement réabsorbée dans le cristal, ce qui entraîne un allongement apparent de la durée de vie de fluorescence.

On admet généralement que lorsqu'on prépare, à l'aide d'un photon d'énergie supérieure à celle de la raie 0-0 (3,12 eV), un état excité, celui-ci relaxe très rapidement jusqu'au singulet le plus bas et qu'on a en toutes circonstances une distribution de Boltzmann des énergies des excitons singulets. Ceci ne peut être vrai qu'en première approximation, et jusqu'à une certaine énergie. Nous verrons dans les chapitres suivants des exemples où l'énergie ainsi absorbée est utilisée pour l'ionisation. Dans d'autres cas que l'Anthracène, le Benzène par exemple, elle peut être utilisée pour une réaction chimique [6].

L'exciton singulet joue donc un rôle important dans les processus de transfert d'énergie sans ionisation. Il n'est cependant pas capable

de donner naissance, par excitation thermique, à une paire. Nous verrons en effet au § I.2 que le gap est très supérieur à son énergie.

I.1.2. Transitions interdites. Exciton triplet

L'absorption de la fig. I,1 correspond à la transition permise la plus basse, mais non à l'état excité le plus bas. Il existe en effet un état triplet ^3B_u en-dessous du singulet B_u.

Dans un cristal formé uniquement de noyaux légers, C et H, comme l'Anthracène, les interactions spin-orbite sont très faibles, donc les transitions entre états de multiplicités différentes fortement interdites. Il en est bien ainsi de la transition vers ce triplet, qui a une force d'oscillateur 10^{-10}, et ne peut être observé en absorption que dans des cristaux très épais et à 4°K, où on peut profiter d'un rétrécissement spectaculaire des raies [7]. A la température ordinaire, le spectre d'absorption ne peut être observé qu'indirectement, sous la forme du spectre d'action de la fluorescence retardée (voir ci-dessous). La fig. I,2 montre un tel spectre. Les coefficients d'absorption sont de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} cm^{-1}. La raie 0-0 est à 1,83 eV [8].

Ici encore, ce spectre est très proche de celui qu'on obtient, par des moyens indirects et avec une faible précision, pour la molécule en solution. L'effet du cristal est plus faible que dans le cas du singulet : le déplacement de la raie 0-0 est presque nul et le dédoublement de Davydov de 20 cm^{-1} seulement. C'est que les interactions en jeu sont des interactions d'échange, considérablement plus faibles et à plus courte portée que les interactions dipolaires dominantes dans le cas des singulets. Paradoxalement, cette faiblesse permet de faire apparaître l'effet de l'interaction avec des états proprement cristallins ; il s'agit des excitons dits "de transfert de charge" où trou et électron sont sur deux molécules voisines. Seule la considération explicite de l'effet de ces états permet de rendre compte quantitativement des propriétés spectrales de l'exciton triplet, dans l'Anthracène et ses homologues [9].

La durée de vie radiative d'un état situé à 1,83 eV et relié au fondamental par une transition de $f = 10^{-10}$ est de l'ordre de 10^{2}s. Pourtant, la durée de vie observée est seulement de 10^{-2}s, le rendement de phosphorescence est bien d'ailleurs de 10^{-4}. En effet, la relaxation du triplet est, contrairement à celle du singulet, essentiellement non-radiative, passant par l'excitation de vibrations des liaisons C-H [10].

Malgré la faible valeur du dédoublement de Davydov, qui traduit une faible interaction intermoléculaire dans l'état triplet, correspondant à une faible diffusivité ($\mathcal{D}_T \sim 10^{-4} cm^2 s^{-1}$, soit au moins 10 fois moins que $\mathcal{D}_S$), la durée de vie du triplet est assez longue pour lui conférer une grande longueur de diffusion $\Lambda_T \sim 10\,\mu$. Cela rend d'ailleurs le triplet sensible aux interactions avec même de très faibles concentrations d'impuretés, et on constate en effet que sa durée de vie est, à la différence du singulet, très sensible à la pureté du cristal.

Cette diffusion permet à un triplet d'en rencontrer un autre. Ils peuvent alors interagir, et cette réaction triplet-triplet engendre un singulet, d'où fluorescence dans environ 20 % des cas où il y a réaction [8]. Comme la durée de vie et la longueur de diffusion du triplet sont grandes, cet effet est notable même à de très faibles concentrations $n_T \sim 10^{11} cm^{-3}$; de telles concentrations sont aisément accessibles avec des flux de photons rouges de l'ordre de $10^{17} cm^{-2} s^{-1}$, et on peut donc peupler directement la bande triplet avec des photons rouges et observer l'émission de photons bleus. C'est ainsi qu'a été obtenu le spectre de la fig. I,2.

MERRIFIELD et ses collaborateurs ont montré que cette réaction T+T → S est sensible à des champs magnétiques de 0 à quelques kilogauss, et l'ont expliqué comme suit : la probabilité de réaction T+T → S est proportionnelle au nombre de paires (T,T) de caractère singulet. Ce nombre est de 3/9 en champ nul, mais à mesure que le champ croît, le caractère singulet se redistribue pour se concentrer lorsque l'énergie Zeeman est très supérieure à la distance entre sous-niveaux en champ nul, sur 2 ou 1 niveau suivant les orientations du champ par rapport aux axes cristallins. A partir de ce modèle on explique quantitativement

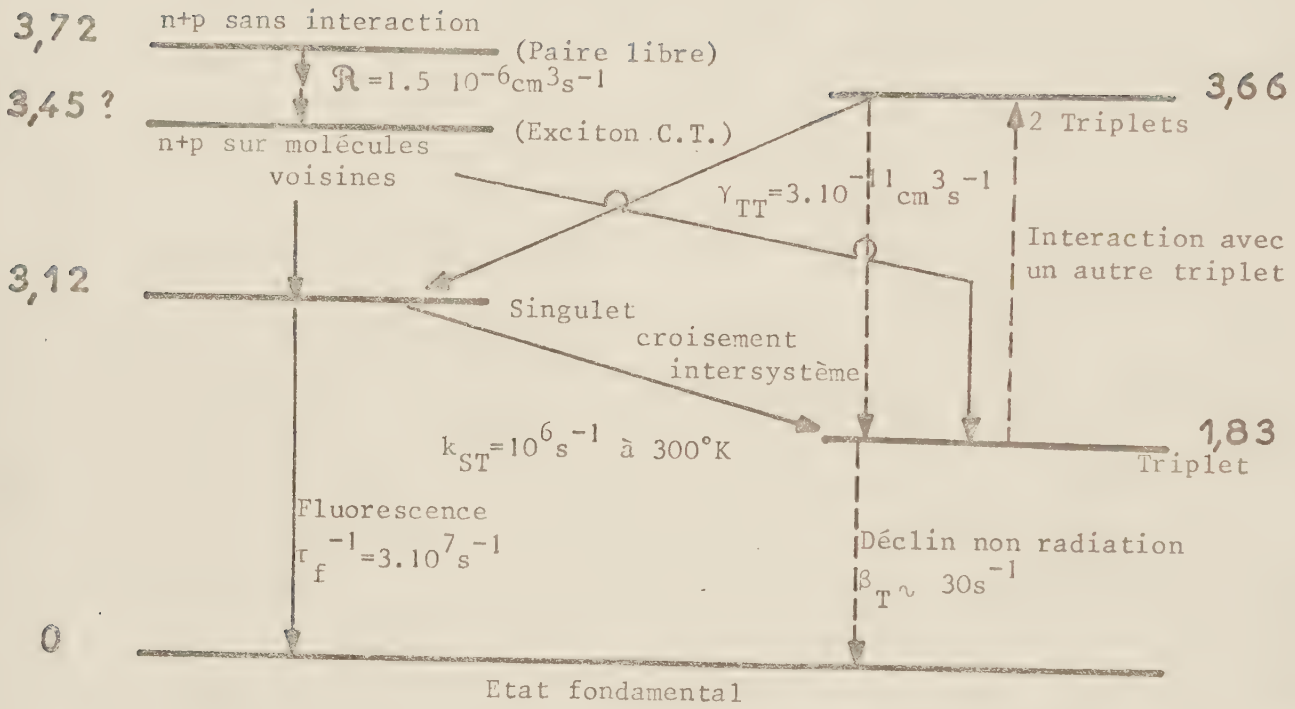


Fig. I,3

NIVEAUX D'ENERGIE LES PLUS BAS

DU CRISTAL D'ANTHRACENE

ET VOIES DE PASSAGE DE L'UN A L'AUTRE

la variation de l'intensité de la fluorescence retardée avec l'orientation et l'intensité du champ[11,12,13]. Cette variation avec H est un test très sensible du rôle joué par les triplets dans un phénomène, et a été utilisée pour cela à de nombreuses reprises.

I.1.3. En résumé

Il existe dans l'Anthracène deux états excités neutres mobiles aisément accessibles par absorption de lumière : les excitons singulet et triplet. Leur mobilité et leur durée de vie relativement longue leur permettra d'interagir entre eux ou avec d'autres états localisés du cristal. Le tableau I,1 résume les propriétés de ces excitons qui nous seront utiles dans la suite. La fig. I,3 résume les réactions, mettant en jeu des excitons, dont nous avons parlé.

	Singulet	Triplet
Energie	3,12 eV	1,83 eV
Coefficient d'absorption	10^{4}-10^{5} cm^{-1}	10^{-3}-10^{-4} cm^{-1}
Durée de vie	3 10^{-8} s	3 10^{-2} s
Diffusivité	10^{-3} $cm^{2}s^{-1}$	10^{-4} $cm^{2}s^{-1}$
Longueur de diffusion	500 Å	10 microns

Tableau 1,1

I.2. ENERGIE NECESSAIRE A LA CREATION D'UNE PAIRE

I.2.1. Difficulté de déterminer la valeur du gap E_G

Nous venons de voir que les premières transitions optiques de l'Anthracène conduisent à des excitations neutres dont les propriétés se déduisent assez bien de celles de la molécule isolée. L'énergie de ces excitons n'est pas liée à l'énergie du gap, et ne permet pas de la déduire. D'une façon générale, même à plus haute énergie le spectre d'absorption ne montre aucune structure identifiable comme une transition bande à bande.

Il n'y a pas d'étude théorique pour les cristaux moléculaires de l'absorption par des états cristallins ionisés ou "de transfert de charge", c'est-à-dire où électron et trou sont sur des molécules différentes. On ne possède de calcul que pour un cristal unidimensionnel, dans le cas d'une seule transition de Frenkel [14]. Dans ce cas, l'intensité d'absorption par ces états est entièrement empruntée à la transition vers l'exciton de Frenkel et reste très faible. En raison de la présence, pour chaque transition moléculaire, d'une riche structure vibronique, on ne peut espérer observer directement en absorption les états ionisés. Bien plus, lorsqu'une transition excitonique sera en résonance avec le continuum d'ionisation, on prévoit que le plus souvent la perturbation de la transition excitonique sera faible et, s'agissant de transitions déjà diffuses, imperceptible.

Si donc le gap est inobservable en absorption, il faut avoir recours à des méthodes indirectes, et on en a essayé jusqu'à présent deux :

- calcul ou détermination indirecte de E_G à partir de diverses données expérimentales,

- observation du seuil de photoconduction intrinsèque.

Cette dernière mesure a été faite une fois, par BRAUN [15] qui a observé les résultats obtenus de la fig. I,4, en mesurant le rendement quantique de création d'électrons en fonction de λ à 300°K sous 10^4V/cm, la création extrinsèque étant nulle.

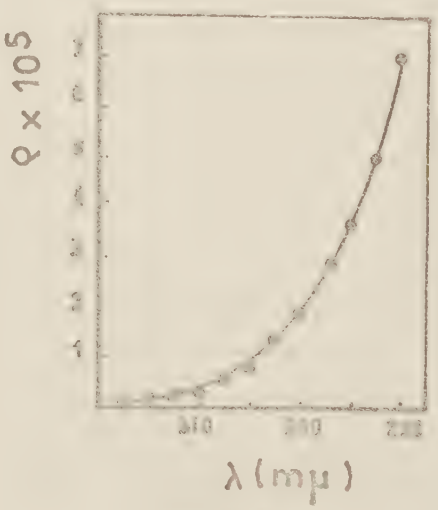


Fig. I.4

La variation exponentielle est principalement déterminée par la recombinaison initiale, phénomène que nous discuterons au § I.3.2 et on ne peut extraire de cette courbe de valeur précise. Cependant à 3,9 eV (3170 Å) le rendement est tombé à 10^{-6}, et on

peut prendre cette valeur comme seuil.

L'autre méthode de détermination de E_G part du fait que E_G est la différence d'énergie entre un cristal neutre non excité et le même cristal contenant un électron et un trou en équilibre thermique avec le réseau et infiniment éloignés l'un de l'autre. On imagine alors un cycle d'événements pour passer d'une situation à l'autre et on cherche à estimer ou mesurer les paramètres qui interviennent dans ces événements. Nous allons discuter ce problème au § I.2.2. Cependant, E_G ainsi déterminé ne peut être identifié au seuil à partir duquel une photoconduction est réellement observable ; ceci est une conséquence des propriétés de transport de l'Anthracène, et sera discuté dans le § I.3.

I.2.2. Calcul de E_G

On estime en général la valeur de E_G à partir des valeurs connues du potentiel d'ionisation de la molécule Ig, de son affinité électronique Ag.

E_G étant l'énergie d'un cristal contenant un électron et un trou sans interaction, on fabrique par la pensée une telle paire à l'aide du cycle d'opérations suivant :

1) On prélève un électron de l'intérieur du cristal et on le place dans le vide sans énergie cinétique. On doit fournir pour cela l'énergie de photoionisation du cristal I_c, ou encore l'énergie d'ionisation d'une molécule I_g diminuée de l'énergie de polarisation du réseau autour de l'ion positif restant, P_+. On admet en général $P_+ = I_g - I_c$.

2) On ramène l'électron sur une molécule du cristal, infiniment éloignée de la molécule initiale, et on récupère alors l'affinité électronique du cristal A_c, ou environ l'affinité électronique de la molécule, A_g, augmentée de la polarisation du réseau autour de l'ion négatif ainsi créé P_-. Comme les densités électroniques des ions positif et négatif sont très voisines [16], on prend $P_- = P_+$ et on a

$$E_G = I_c - A_c = I_g - P - (A_g + P) \qquad (I,1)$$

Cette méthode suppose que les fonctions d'ondes des ions moléculaires isolés et celles des porteurs positif et négatif dans le cristal aux extrema des bandes sont identiques. La théorie du transport des charges dans les cristaux des hydrocarbures aromatiques a été développée autour de l'hypothèse que les recouvrements intermoléculaires sont très faibles et les porteurs essentiellement localisés sur une molécule. On utilise alors les fonctions d'onde des ions isolés au départ du calcul. L'accord d'une telle théorie avec l'expérience est assez satisfaisant pour que la même hypothèse soit admissible ici [17].

L'équation (I,1) permet la détermination de E_G de plusieurs manières. I_c est en général connu avec une bonne précision par l'étude de la photoémission du cristal. Pour l'Anthracène, la valeur généralement admise a été 5,65 eV [17] ; mais ceci a été critiqué par MARCHETTI et KEARNS [18], qui prétendent que les précédents auteurs n'ont pas tenu compte de l'existence de niveaux excités thermiquement à 300°K. De fait, ces valeurs dépendent de la méthode d'extrapolation des courbes de rendement photoélectrique en fonction de l'énergie du photon, et celles-ci des mécanismes de thermalisation des électrons chauds, qui sont inconnus. Une valeur de I_c étant admise, la détermination de A_c permet de déduire E_G sans passer par les valeurs moléculaires. A_c étant la position de la bande de conduction par rapport au niveau du vide, sa mesure suppose l'injection d'électrons dans le matériau. Les § I.2.3 et I.2.4 montreront les difficultés d'interprétation de telles expériences.

Sans connaître A_c on peut déterminer E_G si on connaît les paramètres moléculaires I_g et A_g. La valeur généralement admise pour I_g est 7,4 eV [17] obtenue par photoionisation, mais l'étude du spectre d'absorption de la vapeur d'Anthracène suggère une série de Rydberg convergeant à 7,15 eV ; la valeur plus élevée obtenue en photoionisation pourrait être due à la présence vers 7,4 eV d'une transition vers un état autoionisant couplé au fondamental par un fort moment de transition [19].

Si on admet $P_+ = P_- = I_g - I_c$ il vient P = 1,75 avec les valeurs de I_g et I_c les plus communément admises [17]. Avec les autres valeurs de I_g et I_c mentionnées ci-dessus, P peut descendre jusqu'à 1,2 eV. P peut

aussi être calculé directement connaissant la structure cristalline et le tenseur de polarisabilité ; la valeur obtenue dépend beaucoup de la distribution de charges choisie pour l'ion, et de la distance où en remplace le calcul explicite sur chaque molécule par une constante diélectrique ; le calcul contient d'autres simplifications : on néglige les moments multipolaires, les interactions entre dipoles induits, etc... On obtient le plus souvent 1,7 à 1,8 eV [20] avec une limite inférieure de 1,4 eV.

La valeur de A_g est encore plus mal connue, car le plus souvent mesurée indirectement. La meilleure valeur semble être 0,55 eV [21] qui correspond assez bien aux meilleures valeurs théoriques de 0,61 eV [22] ou 0,64 eV [23].

Avec I_g = 7,4 eV on arrive ainsi à E_G = 3,45 eV. Si on choisit une valeur de P plus faible, E_G est plus grand.

Dans tous les cas E_G est bien supérieur à l'énergie E_s du premier exciton singulet S_1 produit par la première absorption intense, E_s = 3,12 eV. La méthode utilisée pour le calcul de E_G ne fait pas intervenir directement E_s. Il n'y a pas lieu de s'attendre à une corrélation si I_c et A_c ne sont pas déjà déterminés par E_s. On voit qu'il n'en est rien. Que la bande de conduction se trouve au-dessus du premier exciton singulet est confirmé indépendamment par le fait que la composante rapide de la lumière de recombinaison est identique à la fluorescence prompte, qui émane de S_1 et proportionnelle au courant ; ceci montre que S_1 est un intermédiaire cinétique du processus de recombinaison formé à partir d'une seule paire, chose impossible si $E_s \geq E_G$.

L'utilisation des valeurs expérimentales de I_c et A_c serait bien préférable. Nous allons voir à quelles difficultés se heurtent ces mesures.

I.2.3. Mesure de A_c

L'Anthracène, comme tous les cristaux aromatiques, est un isolant presque parfait dans l'obscurité. Ceci est dû, d'une part à la

valeur élevée de E_G, d'autre part à l'absence de niveaux donneurs et accepteurs peu profonds.

Les impuretés ou imperfections physiques dans un tel cristal jouent le rôle de pièges, qui peuvent être ou non profonds. On le comprend facilement en revenant au cycle d'opérations qui nous a conduit à l'équation (I, 1). Si par exemple, au lieu de prélever l'électron dans la bande de valence, on le prélève sur une molécule d'impureté, l'état final est un électron libre et un trou piégé sur l'impureté, et l'énergie dépensée

$$E_G - \Delta_+^i = I_g^i - P_+^i - A_c$$

où I_g^i est le potentiel d'ionisation de l'impureté isolée, P_+^i la polarisation du réseau de l'Anthracène autour du trou piégé, Δ_i^+ la profondeur du piège. Comme P est la somme d'un grand nombre de contributions provenant de molécules à grande distance (cf. réf 19), $P_+ \# P_+^i$ et

$$\Delta_i^+ \# I_g \text{ (Anthracène)} - I_g \text{ (Impureté)}$$

par un raisonnement analogue

$$\Delta_i^- \# A_g \text{ (Impureté)} - A_g \text{ (Anthracène)}$$

Si maintenant on réalise un cycle analogue avec un donneur ou un accepteur, on voit que pour qu'une impureté soit un accepteur peu profond il faut

$$A_g \text{ (impureté)} \# I_g \text{ (Anthracène)} = 7{,}4 \text{ eV}$$

et de même pour un donneur

$$I_g \text{ (impureté)} \# A_g \text{ (Anthracène)} = 0{,}6 \text{ eV}$$

On ne connaît aucune molécule qui remplisse l'une ou l'autre de ces conditions. Elle serait d'ailleurs si réactive chimiquement qu'on

ne voit guère de possibilité de la préparer, de l'isoler, et de l'incorporer dans l'Anthracène. Ce cristal contiendra donc des pièges, qui feront obstacle au mouvement des porteurs présents, mais aucun niveau donneur ou accepteur.

En étudiant le relaxation d'une charge d'espace piégée dans un cristal isolé, HOESTEREY a en effet montré que la résistivité intrinsèque d'un cristal d'Anthracène dans l'obscurité était très supérieure à $10^{17}\ \Omega$cm à 300°K, mais n'a pu en déterminer de valeur, même approchée [25]. Les courants d'obscurité intrinsèques étant donc extrêmement faibles, même une très faible injection à l'électrode pourra être dominante. Utilisant une technique mise au point à l'E.N.S., nous avons cherché à déterminer A_c par injection dans l'Anthracène d'électrons chauds d'énergie connue [26].

J. KLEIN [27] avait montré qu'une jonction p-n dans Si, parallèle à la surface et très peu profonde - la région n très dopée étant profonde de quelques centaines d'Å - est capable d'émettre des électrons dans le vide lorsqu'on lui applique en inverse une tension suffisante. Les électrons accélérés dans la jonction perdent progressivement leur énergie par interaction avec les électrons de la mince région n [28], mais si celle-ci est assez mince, une fraction garde à la surface une énergie suffisante pour être émise. L'étude de la fonction de distribution des électrons émis sous vide montre qu'elle correspond à une température électronique définie T_e de l'ordre de 5000 °K pour une polarisation de 6 V, correspondant à un champ électrique dans la jonction de l'ordre de 10^6V/cm.

T_e est proportionnelle au carré du champ électrique dans la jonction. Dans la région de charge d'espace, on doit tenir compte essentiellement de deux types de collision : ionisation par choc et émission de phonons optiques, l'énergie perdue dans une telle collision étant très supérieure à celle d'un phonon acoustique. La mobilité varie avec T_e, le principal mécanisme de redistribution de la quantité de mouvement étant la collision avec une impureté ionisée, en concentration importante dans la jonction. Ayant choisi une fonction de distribution du type .

$$f(E) = A \exp(-E/kT_e)$$

on arrive à [28]

$$kT_e = \frac{8e^2}{9\pi} \frac{l_c l_i \epsilon^2}{(l_c + l_i)\left[(\hbar\omega_0/l_0) + (E_c/l_c)\right]} \propto \epsilon^2 \qquad (I,2)$$

où $\hbar\omega_0$ est l'énergie du phonon optique, E_c le seuil de création de paires par choc, l_0, l_c, l_i les libres parcours moyens pour l'émission de phonon optique, l'ionisation par choc, la collision sur une impureté ionisée ; et ϵ le champ électrique dans la jonction. Mais la température électronique ainsi calculée est celle à l'entrée dans la région n, non à la surface externe où se fait l'émission.

On peut montrer que la seule interaction importante dans la région n est avec les électrons de conduction, toutes les autres ayant, pour des électrons de grande énergie, des libres parcours moyens $\gtrsim$ 1000 Å. Dans le cas de l'ionisation par choc, le libre parcours moyen n'est pas connu, mais les résultats de KLEIN impliquent qu'il est suffisamment grand dans cette situation. On peut alors calculer le nombre d'électrons N émis sous vide, en utilisant pour les pertes d'énergie par interaction électron-électron la formule classique de KRAMERS [27]

$$\frac{dE}{dx} = (4\pi n e^4/mv^2) \log \gamma$$

et on trouve [28]

$$N = C\,(kT_e)^2 \exp\left\{-\frac{1}{kT_e}\sqrt{\phi^2 + 4\pi n e^4 L}\right\} \qquad (I,3)$$

où ϕ est l'affinité électronique de Si $\sim$ 3,6 eV [30], L l'épaisseur de la jonction et n la densité de porteurs de la région n. Dans toutes nos expériences $n \simeq 10^{20}\,cm^{-3}$. Il faut noter que KLEIN et BOK font implicitement l'hypothèse que T_e ne varie pas, au moins aux énergies élevées qu'ont les électrons susceptibles d'être émis, dans la traversée de la couche n.

L'idée de départ de notre expérience était de tracer le courant d'injection d'une même diode, d'abord dans le vide, puis dans l'Anthracène en fonction de la tension diode V_D, donc de la température électronique. L'équation (I,3) nous montre en effet que J/V_D^4 en fonction de V_D^{-2} est une droite de pente $(\phi^2 + 4\pi n e^4 L)^{1/2}$ pour l'injection sous vide, et $[(\phi - A_c)^2 + 4\pi n e^4 L]^{1/2}$ pour l'injection dans l'Anthracène. Il faut bien entendu, dans les deux cas, collecter toutes les charges injectées, ce qui peut faire problème dans l'Anthracène, où la formation d'une barrière de surface est possible. Initialement, l'importance du facteur $4\pi n e^4 L$ n'ayant pas été reconnue, on espérait avoir directement les pentes ϕ et $\phi - A_c$ (26). Or on travaille avec des diodes où $500 < L < 700$ Å. On n'arrive pas à descendre au-dessous sans détériorer la diode. Dans ces conditions

$\phi \ll 4\pi n e^4 L$ et donc

$$(\phi^2 + 4\pi n e^4 L)^{1/2} \sim (4\pi n e^4 L)^{1/2} \left\{ 1 + \frac{\phi^2}{8\pi n e^4 L} \right\}$$

$$N \simeq \left\{ C (kT_c)^2 \exp - \frac{(4\pi n e^4 L)^{1/2}}{kT_c} \right\} \exp - \frac{\phi^2}{2kT_c (4\pi n e^4 L)^{1/2}} \qquad (I,4)$$

Sur le graphe $\mathrm{Log}(J/V_D^4) = f(V_D^{-2})$ le rapport des pentes des droites correspondant à l'injection dans le vide et dans l'Anthracène respectivement est

$$\left(\frac{1 + \dfrac{\phi^2}{4\pi n e^4 L}}{1 + \dfrac{(\phi - A_c)^2}{4\pi n e^4 L}} \right)^{1/2} \simeq 1 + \frac{\phi^2 - (\phi - A_c)^2}{8\pi n e^4 L} \qquad (I,5)$$

soit une variation trop faible pour permettre de mesurer raisonnablement A_c.

On peut aussi comparer les courants injectés dans les mêmes conditions : même V_D, même T_e, ou mieux le rapport Y des J/V_D^4. On a

$$Y = \frac{C_{vide}}{C_{anthr.}} \exp - \frac{\Phi^2 - (\Phi - A_c)^2}{2kT_e (\pi m e^4 L)^{1/2}} \qquad (I,6)$$

Ce rapport évidemment dépend, non seulement de A_c, mais aussi du rapport des constantes C et ne peut servir à déterminer A_c.

Dans le cadre de la théorie de BOK et KLEIN, on doit donc conclure que nos mesures étaient incapables, contrairement à nos premières conclusions, de déterminer A_c. Malheureusement, presque toutes les autres mesures sont aussi criticables.

I.2.4. Photoémission des électrodes

Il s'agit essentiellement du travail de DRESNER et WILLIAMS d'une part, de BAESSLER et VAUBEL de l'autre. Le sujet a été revu récemment par CAYWOOD [31]. Les informations qu'on peut tirer de ces mesures pour ce qui nous intéresse sont beaucoup moins nettes que ne le prétendaient initialement les auteurs. Il y a à cela deux séries de raisons :

- les états de surface de l'Anthracène sont mal connus ; on ne sait donc pas bien ce qui se passe lors de la mise en contact de l'Anthracène avec un métal, en particulier quelle partie de la différence de potentiel est absorbée par les états de surface préexistants ou créés par réaction chimique entre le métal et l'Anthracène, et quelle est la forme de la barrière de surface. En présence d'une densité élevée d'états de surface profonds, le niveau de Fermi à la surface restera bloqué à une position approximativement fixe, la variation du travail d'extraction de l'électrode entraînant seulement une variation du degré de remplissage de ces états. La fig. I,5 montre par exemple la variation du seuil de photo-

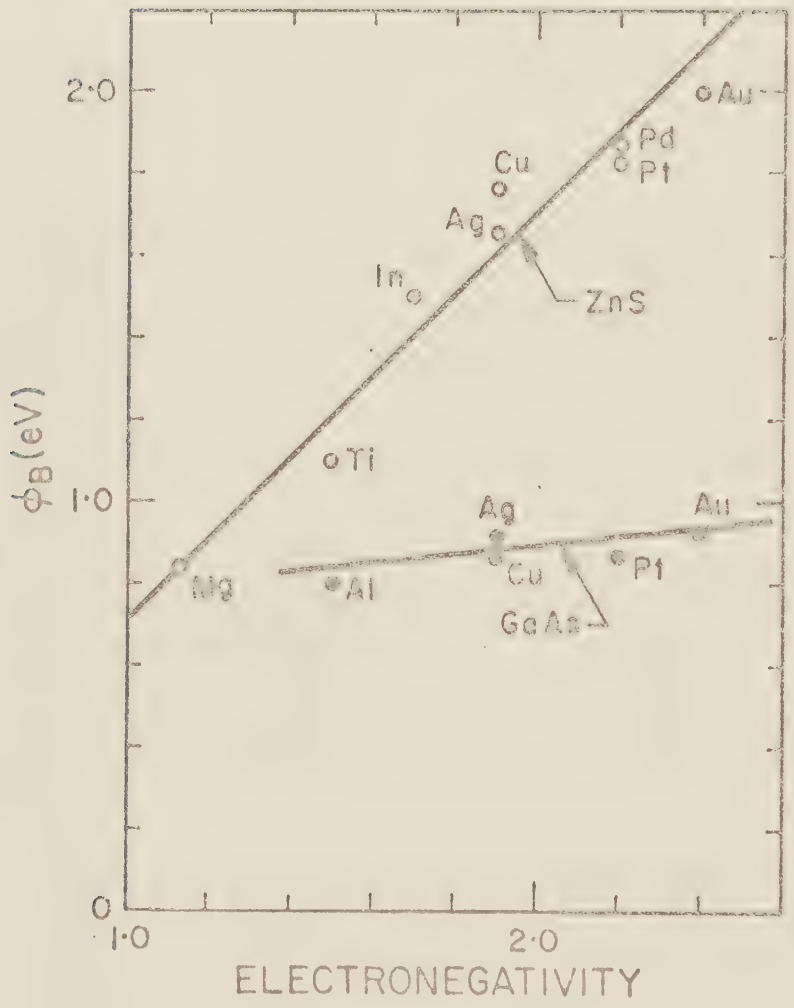


Fig. I,5

HAUTEURS DE BARRIERE SUR ZnS et GaAs

émission sur GaAs et ZnS, en fonction de l'électronégativité du métal. De tels effets perturbent évidemment les caractéristiques d'injection. Or certains métaux, en particulier les alcalins, réagissent avec l'Anthracène lors du contact, et les états engendrés sont des états profonds,

- on ne peut étudier la photoémission qu'en l'absence de tout processus de création de porteurs, donc de toute création de singulets. On est donc limité à des photons d'énergie inférieure à 2,8 eV environ. Il faut donc, si on veut disposer d'un intervalle d'énergies raisonnable, utiliser des métaux tels que la barrière pour l'injection dans l'Anthracène ne soit pas trop grande. Mais alors l'électrode injectera aussi des porteurs dans l'obscurité, et il faudra se méfier du dépiégeage de la charge d'espace injectée.

Ces difficultés sont particulièrement graves quand on s'intéresse à l'injection d'électrons. Tenant compte de la faible valeur de A_c, la plupart des auteurs ont utilisé comme électrodes des métaux alcalins. Mais ceux-ci forment des contacts injectants à l'obscurité [32] et donc un premier effet de la lumière sera de dépiéger les porteurs injectés par l'électrode sans l'assistance de photons ; les résultats obtenus par MANY [33] et WEISZ [34], et probablement aussi par DRESNER [35] s'expliquent ainsi. Plus généralement, en régime de charge d'espace, le courant est gouverné par la capacité du cristal, et est indépendant des propriétés injectrices de l'électrode, ce qui ne met pas dans une situation favorable pour observer la photoémission.

En effet, les caractéristiques d'émission sont toujours complexes, montrant souvent des pics et des plateaux. Les auteurs initiaux les ont interprétés comme l'indice de l'injection dans une série de bandes de conduction ou de valence, étroites ou larges, superposées [31][35]. Dans la plupart de ces, le dépiégeage, soit par des photons, soit par des triplets, suffit à expliquer ces courants de "photoémission". Les expériences les plus convaintes sont celles où on a pu injecter aussi bien des électrons que des trous à partir d'une même électrode, suivant sa polarité. Comme dans ces cas - Mg, Pb, Ce - les barrières à l'injection pour l'un et l'autre des porteurs, sont assez élevées,

de l'ordre de 1,8 eV, les courants de saturation pour l'injection à l'obscurité sont très faibles, et très inférieurs aux photocourants stationnaires, que l'on peut donc attribuer avec certitude à la photoinjection. On peut donc admettre que dans ces cas, le gap E_G est égal à la somme des seuils de photoémission d'électrons et de trous par la même électrode. Cette méthode n'est pas soumise à l'influence des états de surface et sa précision ne dépend pas d'une connaissance précise du travail d'extraction du métal. La seule incertitude réside dans la méthode d'extrapolation employée pour obtenir ce seuil. Ces mesures ont été faites pour trois métaux seulement Mg, Pb et Ce (Tableau I,2).

	Trous	Electrons	Total
Pb	1,8[a]	1,92[b]	3,72
Mg	1,97[a]	1,75[c]	3,72
Ce	2,2[d]	1,52[d]	3,72

Tableau I,2

Seuils de photoinjection d'électrons et de trous

(valeurs données par les auteurs)

Réf. du tableau I,2 :

a) R. WILLIAMS et J. DRESNER
J. Chem. Phys., 46, 2133 (1967)

b) H. BAESSLER
Cité par J.M. CAYWOOD (réf. 31)

c) H. BAESSLER
Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 9, 249 (1969)

d) G. VAUBEL et H. BAESSLER
Phys. Let., 27A, 328 (1968)

En réalité, malgré l'accord unanime pour la valeur 3,72 eV, l'extrapolation vers le seuil est suffisamment incertaine pour qu'il faille admettre une erreur de ± 0,1 eV.

E_G est donc nettement inférieur, de 0,1 à 0,3 eV, à l'énergie en-dessous de laquelle le rendement de photoionisation de l'état fondamental, étudié par BRAUN [15] tombe à zéro. Cette différence se comprend bien,

si on considère les propriétés de transport des porteurs thermiques et leur effet sur les mécanismes de recombinaison.

E_G est très supérieur à l'énergie du premier singulet, et la création de porteurs au voisinage de la surface à 4000 Å est donc bien due à un processus extrinsèque. Cela implique que les tentatives d'expliquer certaines raies d'absorption, situées du côté des basses énergies par rapport à la raie 0-0 de la première transition intense, par la présence d'excitons de Wannier à ces énergies [36][37], repose sur une image erronée des niveaux d'énergie de l'Anthracène.

Il en est de même des modèles de photoconduction qui font intervenir ces excitons de Wannier [38][39].

En résumé

L'énergie du gap de l'Anthracène, E_G, c'est-à-dire l'énergie (au-dessus de l'état fondamental) d'un cristal contenant un électron et un trou infiniment éloigné est environ 3,7 eV.

Pourtant, il est impossible de créer une paire électron-trou où les deux porteurs se séparent donnant lieu à conduction, si on ne met pas en jeu au moins 3,9 eV. La raison en est la recombinaison géminée, que nous allons étudier maintenant.

I.3. PROPRIETES DE TRANSPORT DE L'ANTHRACENE ET LEUR EFFET SUR LE RENDEMENT DE CREATION DE PORTEURS OBSERVABLE

I.3.1. Mobilité et recombinaison des porteurs thermiques

Il n'est pas question ici de revenir sur la théorie du transport des charges dans l'Anthracène, mais de discuter les implications des propriétés de transport sur les rendements de création de porteurs observables.

Les tenseurs de mobilités d'entraînement des électrons et des trous ont été mesurés par une méthode de temps de vol introduite par LEBLANC [40] et KEPLER [41], à diverses températures, par plusieurs auteurs, dont les résultats, en accord satisfaisant, peuvent se résumer ainsi :

a) L'anisotropie est notable, mais pas extrême ; pour les électrons à 300°K le rapport entre les mobilités dans les directions de mobilité maximum et minimum est ~ 5 ; pour les trous, ce même rapport est seulement ~ 3.

b) Pour les deux porteurs, la direction de mobilité minimum est perpendiculaire au plan (a,b). L'anisotropie dans le plan (a,b) est $\lesssim 2$.

c) Après élimination des effets éventuels du piégeage, les mobilités décroissent lentement lorsque la température croît, suivant des lois en $T^{-\alpha}$ où $1 < \alpha < 2$. Ceci s'applique aux températures comprises entre $\sim$ 150°K et le voisinage du point de fusion à 485°K. Il faut noter que la température de Debye du cristal est de l'ordre de 100°K [42].

d) Seule la mobilité électronique dans la direction perpendiculaire au plan (a,b) fait exception à la règle précédente, en ce qu'elle est indépendante de la température de 150 à 450°K.

e) Dans toutes les directions et à toutes ces températures, les mobilités sont de l'ordre de 1 cm^2/Vs, à un facteur 3 près.

La dernière propriété indique que les bandes de valence et de conduction, si même il est permis de prendre ce point de vue, doivent être très étroites. Et en effet, un calcul de structure de bandes pour le réseau rigide d'un cristal parfait, conduit à des largeurs de bandes de l'ordre de 0,1 eV [43]. Cette approche a été développée par GOSAR et CHOI [44] et DELACOTE [45] en tenant compte du fait que les vibrations des molécules autour de leur position d'équilibre modulent les intégrales de transfert, introduisant ainsi un mécanisme de transport assisté par les phonons ; la théorie ainsi modifiée rend bien compte des observations, à l'exception toutefois de la valeur absolue de la mobilité électronique perpendiculairement au plan (a,b), prévue encore trop faible.

Une expérience de HOESTEREY et LETSON indique que la bande de valence au moins doît être très étroite [46]. Ils ont étudié le transport des trous dans des cristaux d'Anthracène dopés avec 10^{14}-10^{17} Tétracènes par cm^3. Le Tétracène forme un piège à trous de grande section efficace à 0,42 eV au-dessus de la bande de valence, et au-dessus de la température ordinaire le temps de séjour τ_r des trous dans ces pièges est bref ($\sim 1\ \mu s$), de même que le temps de piégeage τ_p : un équilibre s'établit rapidement et on observe un déplacement ralenti par une succession de piégeages et de dépiégeage. Si on écrit [47]

$$\frac{\tau_p}{\tau_r} = \frac{N_v}{N_p} \exp - \frac{E_p}{kT}$$

où N_p est la densité de centres pièges, E_p = 0,42 eV leur profondeur, et N_v la densité d'états dans la bande de valence, toutes les grandeurs figurant dans léquation sont mesurables sauf N_v et on déduit des résultats expérimentaux

$$N_v \sim 8\ 10^{21}\ cm^3$$

Ces résultats ont été confirmés quantitativement par d'autres chercheurs [48][49]. Ils impliquent une bande de largeur au plus comparable à kT.

Le libre parcours moyen des porteurs doit donc être très court. Par ailleurs, la constante diélectrique de l'Anthracène est faible : ε_{stat} varie entre 3 et 4 suivant les directions, et les indices de réfraction entre 1,5 et 2. L'attraction coulombienne d'une charge se fait donc sentir à grande distance, à une distance très supérieure au libre parcours moyen. LANGEVIN a étudié le cas de la recombinaison dans les gaz denses, où la situation est identique [50]. La section efficace est déterminée par la distance où l'énergie d'attraction coulombienne des deux charges égale l'énergie thermique ; la constante de vitesse de recombinaison est

$$\mathcal{R} = e\,\frac{\mu^+ + \mu^-}{\varepsilon\varepsilon_0}$$

si on prend la moyenne de μ/ϵ pour les différentes directions de l'espace, cette formule donne $\mathcal{R} \sim 1{,}5\ 10^{-6} cm^3 s^{-1}$, ce que l'expérience confirme [51]. Le mécanisme de recombinaison est en principe le même lorsqu'un des porteurs est piégé : la section efficace doit là encore être déterminée par l'attraction coulombienne. En fait, l'expérience [52] montre que la recombinaison entre un électron libre et un trou piégé est bien coulombienne, quoique la constante correspondante soit un peu plus faible que celle donnée par le calcul $\sim 2{,}2\ 10^{-7} cm^3 s^{-1}$ au lieu de $5{,}6\ 10^{-7}$. On voit que la section efficace reste considérable.

Nous venons de voir que le libre parcours moyen des porteurs thermiques est très faible, et qu'il s'ensuit que leur section efficace de recombinaison est très grande.

Cette dernière propriété a un effet important sur le rendement de photoconduction. Si en effet à la suite de l'acte de création d'une paire, et de la relaxation des énergies des deux porteurs, ceux-ci sont thermalisés à une distance l'un de l'autre inférieure au rayon de capture, ils vont se recombiner et comme cette suite d'événements est très rapide, la paire correspondante ne contribuera pas à la conductivité. Ce processus de recombinaison d'un électron avec le trou "dont il provient" est connu sous le nom de "recombinaison initiale" ou "recombinaison géminée". Pour calculer la probabilité qu'une paire échappe à ce processus, il faut tenir compte du champ électrique.

I.3.2. Théorie de la recombinaison initiale

Soit donc une paire électron-trou isolée dans un milieu diélectrique. Dans l'approximation où le libre parcours moyen est négligeable devant la distance de capture coulombienne, ce qui est le cas dans l'Anthracène, le problème est celui d'un mouvement brownien d'une particule, sous l'action combinée de l'attraction coulombienne de l'autre particule et du champ extérieurement appliqué $\mathcal{E}$. Il est important de tenir compte de celui-ci, et ce modèle prédit une variation très caractéristique de la probabilité de séparation durable des charges en fonction de $\mathcal{E}$. Ce problème a été résolu par ONSAGER [53].

Si la distance électron-trou est r , et l'angle que fait la direction correspondante avec celle du champ électrique est θ , la probabilité $f(r,\theta)$ que la paire échappe à la recombinaison géminée est

$$f(r,\theta) = \left\{\exp -\left[\frac{2q}{r} + \beta r(1+\cos\theta)\right]\right\} \times \sum_{n=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{\infty} \left[\beta(1+\cos\theta)\right]^{m+n} \frac{(2q)^m r^n}{m!(m+n)!} \qquad \text{(I,7)}$$

où $q = e^2/2\epsilon\epsilon_0 kT$ et $\beta = e\mathcal{E}/2kT$

et où on a choisi comme conditions aux limites

$$f(0,\theta) = 0 \qquad f(\infty,\theta) = 1$$

Dans une expérience réelle, on mesure un rendement ρ qui est donné par

$$\rho = \rho_0 \int g(r,\theta) f(r,\theta)\, dr \qquad \text{(I,8)}$$

où $g(r,\theta)$ est la distribution initiale des paires en distance et en orientation par rapport au champ.

Pour simplifier le problème, on peut déjà ne retenir dans le développement $f(r,\theta)$ que le terme linéaire en champ. On a

$$f(r,\theta) = \left\{\exp -\frac{2q}{r}\right\}\left\{1 + 2\beta q(1+\cos\theta) + \beta^2 q(q-r)(1+\cos\theta)^2 \cdots\right\} \qquad \text{(I,9)}$$

Même ainsi, aucun progrès n'est possible sans renseignement sur $g(r,\theta)$. Si on fait l'hypothèse que g a la symétrie sphérique, on obtient par intégration de (I,8) utilisant (I,9)

$$\rho = 4\pi\rho_0 A\left[1 + (e^3/2\epsilon\epsilon_0 k^2T^2)\mathcal{E}\right]$$

$$A = \int g(r)\left(\exp -\frac{2q}{r}\right) r^2 dr \qquad \text{(I,10)}$$

qui est une fonction de la température, mais non du champ électrique. En effet, supposer que g ne dépend pas de θ revient à supposer au moins

- que l'électron a une égale probabilité d'être émis dans toutes les directions, donc une hypothèse sur le mécanisme d'ionisation que l'on fait en l'absence de tout autre renseignement,

- qu'au cours de sa thermalisation l'électron est complètement insensible au champ électrique, donc que celle-ci est très rapide. Cette hypothèse est certainement fausse à haut champ.

L'équation (I,10) obtenue avec ces hypothèses montre une première conséquence importante du modèle d'ONSAGER tel qu'on l'utilise généralement : c'est une relation linéaire entre ρ et $\mathcal{E}$ dont le rapport

$$\frac{\text{pente}}{\text{ordonnée à l'origine}} = \frac{e^3}{2\epsilon\epsilon_0 k^2 T^2} = 3.6\ 10^{-5}\ \text{cm V}^{-1} \quad (\tilde{\alpha}\ 300°K) \qquad (I,11)$$

ne contient aucun paramètre ajustable, et doit fournir un test exigeant du modèle.

En revanche, sans hypothèses supplémentaires sur g, l'équation (I,10) ne renseigne pas sur la variation de ρ avec T à $\mathcal{E}$ constant. Si on suppose que toutes les distances initiales sont égales

$$4\pi r_0^2 g(r) = \delta(r - r_0) \qquad (I,12)$$

il vient

$$\rho = \rho_0 \left[1 + \frac{e^3}{2\epsilon\epsilon_0 k^2 T^2}\mathcal{E}\right] \exp - \frac{e^2}{2\epsilon\epsilon_0 k T r_0} \qquad (I,13)$$

et donc le rendement à champ nul $\mathcal{E} = 0$, obtenu par extrapolation car d'autres phénomènes (piégeage, recombinaison bimoléculaire) viennent perturber les mesures à champs faibles, est

$$\rho(0) = \rho_0 \exp - \frac{e^2}{2\epsilon\epsilon_0 k T r_0} \qquad (I,14)$$

Il faut encore faire une hypothèse sur la variation de μ_0 avec T, puisqu'une seule mesure, celle de $\rho(0)$ correspond à deux inconnues ρ_0 et τ_0 .

Pour formuler une hypothèse raisonnable pour la loi $\tau_0(T)$ il faudrait mieux connaître le processus de thermalisation des porteurs chauds.

Il faut d'abord définir ce qu'on appelle thermalisation ; si on entend par là le moment où l'énergie cinétique du porteur devient égale à kT, cette référence variant avec la température introduit déjà une variation de μ_0 avec T qui est en $T^{-0,3}$ environ. Par ailleurs, à partir d'arguments peu convaincants, SILVER et JARNAGIN [54] proposent une variation $\tau_0 \propto T^{-0,5}$ qui se trouve bien rendre compte des résultats obtenus par HUMMEL et ALLEN dans l'Hexane liquide [55]. En fait, des expériences différentes, mesurant par exemple ρ_0 seront nécessaires.

La condition aux limites $f(0,\theta) = 0$ correspond physiquement à l'hypothèse que la recombinaison tend à devenir certaine lorsque la distance électronique décroît, ce qui est vrai si on suppose qu'il n'y a pas, au cours de la recombinaison, d'intermédiaire cinétique de longue durée de vie. Si au contraire un tel intermédiaire existe, sa dissociation thermique peut être assistée par le champ, ce qu'on appelle l'effet POOLE-FRENKEL qui conduit à une variation de ρ avec $\mathcal{E}$ du type

$$\rho \propto \exp\left(8\frac{e^3}{2\varepsilon\varepsilon_0 k^2 T^2}\mathcal{E}\right)^{1/2} \qquad (I,15)$$

soit à 300°K $\exp\left(1,7\ 10^{-2}\,\mathcal{E}^{1/2}\right)$

et l'analyse d'ONSAGER cesse d'être valable à haut champ. Les résultats expérimentaux de BATT et al jusqu'à 3.10^4 V/cm sont en accord qualitatif avec le modèle d'ONSAGER. Les seules expériences à plus haut champ où ce problème ait été abordé [56] ne sont pas concluantes. Il faut attendre une étude directe de la recombinaison pour estimer le rôle possible de l'effet POOLE-FRENKEL.

I.3.3. Conséquences de la recombinaison initiale

La formule la plus généralement utilisée, sans que les hypothèses correspondantes soient toujours clairement exprimées, est l'équation (I,13). Le critère le plus révélateur d'une recombinaison géminée étant la relation (I,11). Dans (I,13) on voit apparaître une distance critique

$$r_c = \frac{e^2}{2\epsilon\epsilon_0 kT} \qquad (I,15)$$

qui dans l'Anthracène vaut environ 150 Å.

Considérons donc une paire créée, par un mécanisme quelconque, avec une énergie initiale E_o. Trou et électron vont s'éloigner l'un de l'autre, tout en dissipant cette énergie. Le couplage avec les vibrations intramoléculaires est très fort. Il n'en existe pas de traitement théorique détaillé, mais un calcul mené à titre d'exemple [57] pour un électron de 1 eV dans le Benzène, donne des vitesses de perte d'énergie supérieures à 10^{13} eV s^{-1}.

La distance à laquelle trou et électron se trouvent lorsque toute leur énergie en excès de kT est dissipée est le r_o de l'équation (I,13). Si $r_o \ll r_c$, la probabilité de recombinaison est très grande et la paire ainsi créée ne contribue pas à la conduction car le processus d'ionisation-recombinaison dure sans doute 10^{-11} à 10^{-13} s.

On peut donc penser que, quand $E_o < 0{,}2$ eV, r_o est si petit que la probabilité de séparation de la paire est nulle. Chaque fois qu'on rencontrera un rendement faible dans l'étude d'un processus de création de porteurs, il faudra donc se demander si c'est l'ionisation qui ne se fait pas, ou la recombinaison géminée qui la masque.

I.4. MECANISMES POSSIBLES DE CREATION DE PORTEURS

Nous avons mentionné déjà le mécanisme intrinsèque le plus simple : l'ionisation par absorption d'un photon d'énergie suffisante [15].

S-S, conduisant à une annihilation de singulets, entraîne une diminution du rendement de fluorescence lorsque la densité de singulets est assez grande [58][59]. Il en est de même de l'interaction S-T, qui domine si la densité de triplets, mais non celle de singulets, est grande [60].

Par ces moyens, on peut donc mesurer la constante de vitesse de la réaction totale (γ_{SS} ou γ_{ST}) et la comparer à celle de l'ionisation (α_{SS} ou α_{ST}) donc estimer le rendement. Pour faire de même dans le cas des photoionisations d'excitons, il faudrait mesurer directement leur spectre d'absorption, ce qui n'a pu se faire jusqu'à présent dans un cristal.

Elle a un seuil voisin de 3,90 eV (fig. I,4), et un rendement $\sim 1{,}5\ 10^{-4}$ de 4,3 à 5,5 eV, après quoi il se met à croître. Il n'a pas été mesuré au-delà de 6 eV.

Nous avons vu aussi que les excitons T et S sont mobiles dans le cristal, et nous avons vu un premier exemple d'interaction : l'annihilation T+T → S qui engendre la fluorescence retardée.

Cette réaction ne met en jeu qu'une énergie de 3,66 eV, trop faible pour qu'une ionisation soit possible. Mais deux autres interactions du même type sont concevables : T+S → ionisation, et S+S → ionisation.

Plus généralement, on peut concevoir plusieurs processus où l'énergie nécessaire à l'ionisation est apportée par la coopération de deux excitations : nous pouvons maintenant en dresser la liste :

- photoionisation d'un singulet par un photon d'énergie supérieure à $\sim$ 0,8 eV

- photoionisation d'un triplet par un photon d'énergie supérieure à $\sim$ 2,2 eV

- interaction de deux excitons singulets, mettant en jeu une énergie totale de 6,25 eV

- interaction de deux excitons, l'un singulet, l'autre triplet, mettant en jeu une énergie totale de 4,95 eV.

Pour être complet, citons encore l'ionisation directe à deux photons, avec un état intermédiaire cette fois virtuel. L'énergie d'un photon, si le faisceau est monochromatique, devra être > 2 eV.

Nous appellerons indifféremment dans la suite tous ces processus biphotoniques. Ils sont étudiés au Chapitre II.

Toutes ces interactions ne donnent pas forcément lieu à ionisation, et peuvent être mises en évidence par d'autres effets. L'interaction

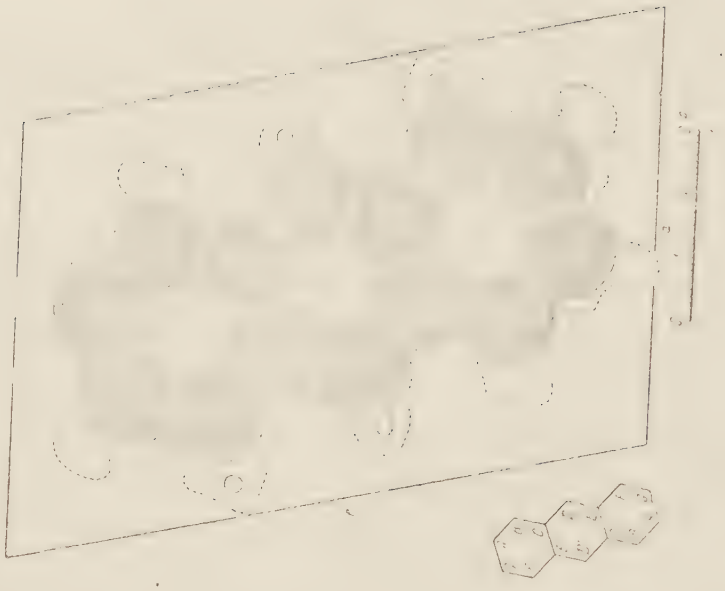


Fig. I,6
DENSITE ELECTRONIQUE DE
LA MOLECULE D'ANTHRACENE
DANS LE CRISTAL

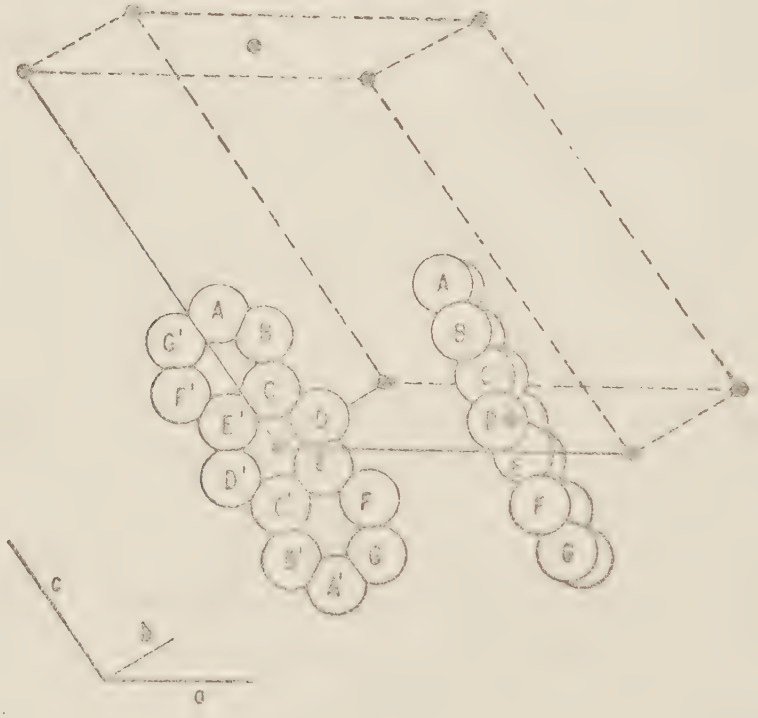


Fig. I,7
MAILLE ELEMENTAIRE
DU CRISTAL D'ANTHRACENE

APPENDICE I.A

STRUCTURE MOLECULAIRE ET CRISTALLINE DE L'ANTHRACENE

L'Anthracène $C_{14}H_{10}$ est un hydrocarbure aromatique conjugué (fig. I,6). Les électrons π de la molécule sont seuls en jeu dans les excitations électroniques les plus basses qui seules nous intéressent ici. La molécule est plane et de symétrie D_{4h} dans l'état fondamental et les états excités, à l'état isolé comme dans le cristal. Il en est de même des ions positif et négatif.

Le cristal est monoclinique à base centrée (fig. I,7) groupe C_{2h}^5 La maille contient 2 molécules non équivalentes, aux positions (o,o,o) et $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},o)$ [61]. Les molécules sont en fait assemblées en tranches planes, parallèles au plan (a,b) ; l'interaction intermoléculaire entre tranches est beaucoup plus faible qu'entre molécules d'une même tranche. (a,b) est un plan de clivage très facile du cristal. Dans toutes nos expériences, ce sera le plan des faces. Dans un tel cristal, b est un axe optique, les autres sont situés dans le plan (a,c) et se projettent sur (a,b) suivant l'axe a, ce qui permet de parler, pour une lumière incidente perpendiculairement au plan (a,b) de polarisation // a ou // b, ces notions gardant un sens dans le cristal.

Cette anisotropie de la structure cristalline se retrouve jusqu'à un certain point dans les propriétés de transport : les mobilités des électrons et des trous [41], les diffusivités des excitons singulets [5] et triplets [11] sont toujours plus faibles perpendiculairement au plan (a,b), dans la direction conventionnellement appelée c', que dans (a,b). Cependant, la différence n'est vraiment importante que pour les triplets.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

1) D.P. CRAIG et S.H. WALMSLEY
"Excitons in Molecular crystals" (1968) p. 96. Benjamin

2) A.S. DAVYDOV
"Theory of Molecular excitons". Traduction anglaise (1962). Mc Graw Hill

3) R. SILBEY, J. JORTNER et S.A.RICE
J. Chem. Phys., 42, 1515 (1965)

4) R.S. KNOX
"Theory of excitons". Solid State Physics, F. Seitz et D. Turnbull Ed., suppl. n° 5 (1963)

5) B. MULDER
Philips. Res. Repts., suppl. n° 4 (1968)

6) cf C. FUCHS
Thèse, Strasbourg (1972)

7) R.M. HOCHSTRASSER
J. Chem. Phys., 47, 1015 (1967)

8) Pour une excellente revue des propriétés du triplet de l'Anthracène voir
P. AVAKIAN et R.E. MERRIFIELD
Mol. Cryst., 5, 37 (1968)

9) A. TIBERGHIEN
Thèse, Paris (1972)

10) W. SIEBRAND in
"The triplet state", ed. A.B. Zahlan (1967) p. 31
Cambridge U. Press

11) R.C. JOHNSON et R.E. MERRIFIELD
Phys. Rev., B1, 896 (1970)

12) H. BOUCHRIHA
Thèse 3ème cycle, Paris (1972)

13) A. SUNA
Phys. Rev., B1, 1716 (1970)

14) J.P. HERNANDEZ et S. CHOI
J. Chem. Phys., 50, 1524 (1969)

15) C.L. BRAUN et J.F. HORNIG
Proceedings, IVth Organic Crystal Symposium
Enschede (1968), p. 121

16) P. BALK, S. de BRUIJN et G.J. HOIJTINK
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 76, 860 (1957)

cf G. DELACOTE
Thèse Paris (1968) et les références qui y figurent

17) F. GUTMANN et L.E. LYONS
Organic Semiconductors, Wiley (1968), en particulier p. 693

18) A.P. MARCHETTI et D.R. KEARNS
Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 6, 299 (1970)

19) J.G. ANGUS et G.G. MORRIS
J. Mol. Spectry, 21, 310 (1966)

20) Réf. 17) pp 331-346

21) W.E. WENTWORTH, E. CHEN et J.E. LOVELOCK
J. Phys. Chem., 70, 445 (1966)

22) J.R. HOYLAND et L. GOODMAN
J. Chem. Phys., 36, 21 (1966)

23) N.S. HUSH et J.A. POPLE
Trans. Farad. Soc., 51, 600 (1955)

24) W. HELFRICH et W.G. SCHNEIDER
Phys. Rev. Let., 14, 229 (1965)
P. QUEDEC, M. SCHOTT et G. DELACOTE
Non publié

25) D.C. HOESTEREY
Communication privée

26) M. SILVER, G. DELACOTE, M. SCHOTT, J. MENTALECHETA, J.S. KIM et R.C. JARNAGIN
Mol. Cryst., 1, 125 (1966)

27) J. KLEIN
Thèse de 3ème cycle, Paris (1965)

28) J. BOK et J. KLEIN
J. Phys. Chem. Solids, 27, 1295 (1966)

29) H.A. KRAMERS
Physica, 13, 401 (1947)

30) Le Si au contact du vide est dégénéré de type n

31) J.M. CAYWOOD
Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 12, 1 (1970)

32) W. MEHL
Solid State Comm., 6, 549 (1968)

33) A. MANY, J. LEVINSON et I. TEUCHER
Mol. Cryst., 5, 273 (1969)

34) S.Z. WEIZ, J. LEVINSON et A. COBAS
Proceed. 2nd Int. Conf. on Photoconductivity. Stanford (1969) p. 297

35) J. DRESNER
Phys. Rev. Let., 21, 356 (1968)

36) P. PESTELL
J. Chim. Phys., 58, 661 (1961)

37) G. GERHOLD
J. Chem. Phys., 45, 1889 (1966)
J'ai montré que, dans le cas de GERHOLD, il avait simplement observé des spectres cannelés, ce qui permet d'ailleurs de calculer la variation de l'indice de réfraction au voisinage immédiat de la raie 0-0 en appliquant la formule de Sellmeier :
M. SCHOTT et H.C. WOLF
J. Chem. Phys., 46, 4996 (1967)

38) E.L. FRANKEVITCH et V.M. RUMYANTSEV
Sov. Phys. JETP, 26, 1102 (1968)

39) J.M. DONNINI
J. Phys. Soc. Japan, 32, 455 (1972)

40) O.H. LEBLANC Jr
J. Chem. Phys., 33, 626 (1960)

41) R.G. KEPLER in
"Organic Semiconductor Conference", J.J. Brophy et J.W. Buttrey Ed. (1962) p. 1. Mc Millan, N.Y.

42) R.W. MUNN et G.S. PAWLEY
Phys. Stat. Sol., 50,K11 (1972)

43) R. SILBEY, J. JORTNER, S.A. RICE et M.T. VALA
J. Chem. Phys., 42, 733 et 43, 2925 (1965)

44) P. GOSAR et S.I. CHOI
Phys. Rev., 150A, 529 (1966)

45) G. DELACOTE
Thèse, Paris (1968)

46) D.G. HOESTEREY et G.M. LETSON
J. Phys. Chem. Solids, 24, 1609 (1963)

47) W. SHOCKLEY et W.T. READ Jr
Phys. Rev., 87, 835 (1952)

48) K. OYAMA et I. NAKADA
J. Phys.Soc. Japan, 24, 792 (1968)

49) A. SCHMILLEN et W.W. FALTER
Zts Physik, 218, 401 (1969)

50) P. LANGEVIN
Ann. Chim. et Phys., 28, 287 et 433 (1903)

51) R. MORRIS et M. SILVER
J.Chem. Phys., 50, 2969 (1969)

52) G. DELACOTE, P. QUEDEC et M. SCHOTT
J. Phys., 29, 1024 (1968)

53) L. ONSAGER
Phys. Rev., 54, 554 (1938)

54) M. SILVER et R.C. JARNAGIN
Mol. Cryst., 3, 461 (1968)

55) A. HUMMEL et A.O. ALLEN
J. Chem. Phys., 46, 1602 (1967)

56) N.E. GEACINTOV et M. POPE
Proceedings, 2nd Photoconductivity Conference, Stanford,
E.M. Pell Ed. p. 289 (1970)

57) S.I. CHOI et E. FLAUSS
Communication privée

58) N.A. TOLSTOI et A.P. ABRAMOV
Sov. Phys. Solid State, 9, 255 (1967)

59) A. BERGMAN, M. LEVINE et J.JORTNER
Phys. Rev. Let., 18, 593 (1967)

60) V. ERN, J.L. SAINTCLAIR, M. SCHOTT et G. DELACOTE
Chem. Phys. Let., 10, 287 (1971)

61) R. MASON
Acta Cryst., 17, 574 (1964)

CHAPITRE II

PHOTOCONDUCTION DE L'ANTHRACENE SOUS EXCITATION OPTIQUE INTENSE

II.1. INTRODUCTION - EXISTENCE DE PROCESSUS A PLUSIEURS QUANTA

La luminescence d'un cristal d'Anthracène dopé avec environ 10 ppm de Tétracène est principalement celle du dopant, alors que l'essentiel de l'énergie est absorbée par la matrice [1]. De l'efficacité de ce transfert, on déduit que les excitons singulets créés par l'absorption sont des entités mobiles dont la longueur de diffusion se mesure en centaines d'Angström [2].

Ces excitons peuvent diffuser jusqu'à la surface, y donnant lieu au processus extrinsèque de génération de trous, selon le modèle proposé par LYONS, et dont nous avons parlé ci-dessus.

Il est également possible que deux excitons singulets, ayant diffusé l'un vers l'autre, interagissent pour créer une paire électron-trou. NORTHROP et SIMPSON [3] proposèrent les premiers d'attribuer la photoconduction de l'Anthracène, en lumière fortement absorbée, à l'interaction d'excitons singulets, en opposition à la théorie de LYONS. L'apparente proportionnalité du courant I au flux lumineux F serait due à l'effet simultané d'une création à 2 quanta et d'une recombinaison bimoléculaire des porteurs donnant en régime permanent une relation de la forme

$$KF^2 = \mathcal{R}\eta^2$$

La variation parallèle de I et du coefficient d'absorption se comprend aussi, au moins qualitativement, dans un tel modèle. Dès lors que deux singulets peuvent interagir, ce processus existe

certainement en principe.

Il est souhaitable cependant de rechercher une situation expérimentale moins ambigüe. On a donc cherché, pour minimiser le processus extrinsèque, à créer les excitons assez loin de la surface, soit par un processus multiphotonique, soit par une lumière faiblement absorbée, la densité de porteurs créés restant assez faible pour que la recombinaison devienne négligeable. Dans ces conditions, l'interaction S-S conduit bien à un courant $I \propto F^2$.

La première étude de ce type est celle de SILVER [4] qui étudia le courant engendré par des photons de $\lambda > 4150$ Å. Or dans l'Anthracène à 300°K, pour une lumière incidente perpendiculaire du plan de clivage (a,b), le coefficient d'absorption varie, entre 4100 et 4350 Å, et suivant la polarisation, de 10^3 à moins de 1 cm^{-1} [5] [6] [7]. Cette lumière est "faiblement absorbée", en ce sens que sa profondeur de pénétration ϵ^{-1} est très supérieure à la longueur de diffusion des singulets Λ_S. La valeur de Λ_S correspondant à la situation expérimentale de SILVER a été mesurée par MULDER [7] : $\Lambda_S \sim 400$ Å donc $\epsilon \Lambda_S \gg 1$ et si l'intensité lumineuse est assez élevée, la création en surface pourra être négligeable.

SILVER observe en effet que le courant I est $\propto F^2$ sur près d'une décade. On voit aux fortes densités l'amorce d'une variation moins rapide qui correspond à la recombinaison, et aux faibles intensités un processus monophotonique domine, qui est très probablement (voir § II.3.4) le dépiégeage de porteurs. Les conditions d'observation d'un processus à 2 excitations ne sont donc pas si faciles à remplir, elles ne le sont ici que dans un intervalle où le flux lumineux varie d'un facteur 3.

Il est également difficile de tirer de ces mesures une valeur précise de la constante de vitesse du processus d'ionisation, faute de pouvoir connaître avec précision le profil de la densité d'excitons. Pour la constante d'interaction S-S, SILVER a donné successivement les valeurs 5.10^{-12} et 8.10^{-11} $cm^3 s^{-1}$ [9].

Mais la question se pose même de savoir si le courant observé, où indubitablement la création d'une paire électron-trou utilise l'énergie de 2 photons, est bien dû au processus S-S, ou à un autre processus à 2 quanta.

Avant de revenir aux courants engendrés par une lumière faiblement absorbée (§ II.3 et II.4), et où en effet différents processus coexistent et peuvent prendre le dessus pour de faibles différences des conditions expérimentales, nous allons étudier un cas où le photocourant a pu être attribué sans ambiguïté à un processus autre que S-S, la photoionisation d'un exciton singulet (processus $S\phi$).

II.2. UN CAS SIMPLE : EXCITATION PAR UN LASER DECLENCHE A RUBIS - PHOTOIONISATION DES EXCITONS SINGULETS

II.2.1. Le flux lumineux de l'impulsion d'un laser déclenché est suffisant pour engendrer dans l'Anthracène des excitons singulets par absorption à deux photons, uniformément en volume $n_s \propto F^2$. En même temps, ces excitons peuvent être photoionisés par un photon laser, la somme des énergies exciton + photon = 4,9 eV étant supérieure de 1 eV au seuil de création d'une paire.

Les conditions pour l'observation du processus $S\phi$ sont réunies ; c'est ici un processus à 3 quanta, qui donnera un courant $I \propto F^3$ qu'on doit en principe pouvoir distinguer du processus S-S qui donne $I \propto F^4$. Nous verrons cependant ci-dessous en II.2.4 que cette distinction n'est pas si aisée.

On peut exclure les processus à 2 quanta, ionisation directe, ou photoionisation d'un triplet créé par absorption d'un photon du rubis, car l'énergie mise en jeu reste trop faible [10]. En revanche, la photoionisation directe du fondamental par un processus à 3 quanta, mettant en jeu 5,35 eV, est possible. Dans ce qui suit, nous allons montrer théoriquement, d'abord que le processus direct à 3 quanta est effectivement trop peu important pour rendre compte des courants

observés (§ II.2.3), ensuite que le processus $S\Phi$ domine toujours, dans ces conditions, le processus S-S, et rend compte des courants observés (§ II.2.4). Nous reviendrons ensuite sur un autre processus à plusieurs quanta qui a été négligé dans ces conditions, l'interaction S-T et nous le comparerons aux processus $S\Phi$ et S-S pour déterminer les conditions dans lesquelles il serait observable (§ II.2.5). Nous verrons enfin au § II.2.6 que l'expérience confirme ces prédictions.

II.2.2. Création d'excitons singulets par absorption multiphotonique

Il a été montré très tôt qu'un cristal d'Anthracène éclairé avec l'impulsion d'un laser déclenché à Rubis émet un signal prompt de fluorescence, dû aux singulets créés par absorption biphotonique : la puissance émise est en effet proportionnelle au carré de l'intensité lumineuse incidente [11]. Ce signal prompt est suivi d'un signal lent de fluorescence retardée, due aux singulets engendrés par annihilation bimoléculaire des triplets, et qui ne joue pas de rôle dans la présente étude (voir cependant § II.2.5 le rôle éventuel des triplets dans l'ionisation, grâce à l'interaction S-T).

Nous ne discuterons pas en détail les mécanismes qui rendent possible cette absorption à 2 photons. Il s'agit d'une transition dipolaire électrique entre deux états de parité g [12], l'état final étant, soit un état vibronique g construit à partir du premier singulet grâce à une vibration de symétrie convenable [13], soit un état de transfert de charge de symétrie g [14], soit un état électronique g considérablement déplacé dans le cristal par des interactions de Van der WAALS [15]; le premier état électronique moléculaire g est en effet situé beaucoup plus haut [16]. Il nous suffit de savoir que la transition est assez intense pour permettre la création d'une densité assez élevée de singulets.

Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs obtenues par divers auteurs.

Référence	δ' $cm^2 s$/photon x molécule	δ cm s
17	$4,3\ 10^{-50}$	$1,8\ 10^{-28}$
11	$4,8\ 10^{-51}$	$2\ 10^{-29}$
18	$1,3\ 10^{-51}$	$6\ 10^{-30}$
19	$0,9\ 10^{-51}$	$4\ 10^{-30}$
14	$3\ 10^{-51}$	$1,5\ 10^{-29}$

La grande dispersion des résultats d'un laboratoire à l'autre et même, pour le même auteur, d'une publication à l'autre, est le reflet de l'incertitude dans la détermination de l'étendue et de l'homogénéité du faisceau. Il s'ensuivra une incertitude égale sur toutes les données numériques qui dépendront de la valeur de δ, donc de n_s.
La valeur la plus couramment admise dans la littérature est $\delta \simeq 2\ 10^{-29}$ cms.

II.2.3. Photoionisation à 3 photons

Pour estimer l'importance de ce mécanisme, nous allons procéder indirectement : nous allons chercher à calculer quelle peut être l'efficacité de l'absorption à 3 photons (créant un exciton) et nous en déduirons le rendement d'ionisation en prenant la valeur observée pour l'absorption de 1 photon de 5,35 eV, les règles de sélection étant les mêmes pour les deux processus [12].

L'absorption à 3 photons de la lumière du rubis ne peut être étudiée expérimentalement dans l'Anthracène car elle est masquée par l'absorption à 2 photons jusqu'à des intensités élevées. En revanche, l'absorption à 3 photons a été étudiée, dans le Naphtalène et l'Anthracène, dans des cas où celle à 2 photons n'a pas lieu : Laser à Nd sur l'Anthracène, avec une énergie totale de 3,5 eV [17] ; laser à Rubis sur le Naphtalène, avec une énergie totale de 5,35 eV [20].
La transition à 3 photons la plus intense correspond à la transition dipole-dipole-dipole entre états de parités opposées, provenant d'un terme

$$\langle 1|\vec{er}.\vec{E}|3\rangle\langle 3|\vec{er}.\vec{E}|2\rangle\langle 2|\vec{er}.\vec{E}|0\rangle$$

entre les états $|0\rangle$ et $|1\rangle$. $|2\rangle$ et $|3\rangle$ sont des états intermédiaires, mais on voit qu'il n'y a pas besoin de supposer l'existence d'autres états que l'état initial et l'état final, il suffit de faire

$$|2\rangle \equiv |1\rangle \qquad |3\rangle \equiv |0\rangle$$

On obtient alors une probabilité de transition T_{3d} (12)

$$T_{3d} = \frac{3}{32\pi}\left(\frac{e^2}{2mnc}\right)^3 \frac{f_{10}^3}{\nu_{10}^4}\, g(3\nu-\nu_{10})\,\Phi^3 \qquad \text{(II.1)}$$

où n est l'indice de réfraction

ν la fréquence laser, Φ le flux incident ($cm^{-2}s^{-1}$)

ν_{10} et f_{10} les fréquences et force d'oscillateur de la transition à un photon de $|0\rangle$ à $|1\rangle$,

$g(3\nu-\nu_0)$ est une forme de raie pour l'absorption à 3 photons, qu'on prend lorentzienne de largeur égale à l'absorption à 1 photon à 300°K (les états initial et final sont les mêmes).

On peut comparer les valeurs de f_{10} obtenues avec cette hypothèse à partir des coefficients d'absorption à 3 photons mesurés, avec les valeurs déterminées directement par d'autres en absorption à un seul photon. On obtient ainsi les chiffres du tableau suivant.

	(eV)	à 3 photons	à 1 photon
Anthracène	3,5	0,28	0,1 (21)
Naphtalène	5,35	0,11	0,13 (22)

Ce mécanisme est le plus probable, car les forces d'oscillateur à un photon mises en jeu sont assez grandes : pour trouver des transitions à un photon plus intenses, il faut monter, dans l'Anthracène, à des énergies environ doubles.

Nous pouvons maintenant extrapoler cette conclusion à la transition à 3 photons du rubis, qui nous mène à 5,35 eV. A ce niveau, la force d'oscillateur de la transition à un photon observée est de l'ordre

de 0,07 (fig. II,1). Portant cette valeur dans l'expression ci-dessus, nous trouvons :

$$T_{3d}(5{,}35\,eV) \approx 6.10^{-2}\, T_{3d}(3.51\,eV)$$

à flux de photons égaux. Cependant, ν_{10} étant ici beaucoup plus grand, le rôle des autres niveaux, et en particulier du premier singulet excité, ne peut être négligé. Nous prendrons donc un

Fig. II,1 Spectre d'absorption de l'Anthracène cristallin - b - - a -. En pointillés le spectre d'absorption dans le n-heptane. La flèche correspond à 5,35 eV.

coefficient de création directe d'excitons de $10^{-61}\,cm^3 s^2$ et, avec une probabilité d'ionisation de $2\ 10^{-4}$ nous avons :

$$\eta_c^{(3\Phi)} \approx 2.10^{-65}\,\Phi_L^3$$

soit avec $\Phi_L \simeq 2.10^{23}$ et $t_\ell \simeq 4.10^{-8}$s une densité d'excitons obtenus directement ($\tau_f = 3.10^{-8}$s).

$$n_s^{(3\Phi)} \simeq 10^{-61} \cdot 8\,10^{69} \cdot 3\,10^{-8} = 25\ cm^{-3}$$

et pour les porteurs

$$n_c^{(3\Phi)} \sim 5.10^{-5}\ cm^{-3}$$

ces deux nombres sont tout à fait négligeables.

Le processus direct ne joue donc aucun rôle. Ce n'est pas surprenant, car la création de singulets à 2 photons, sans être permise (pour des raisons de symétrie) est relativement intense, et la photoionisation de ces singulets tire parti de leur durée de vie $\tau_f \sim 3\ 10^{-8}$s.

Notre conclusion a été vérifiée expérimentalement par KEPLER [23]. Il a étudié le courant produit lorsqu'on envoie sur le cristal deux impulsions, de 20 ns, et d'intensités comparables. Ceci s'obtient très simplement en envoyant l'impulsion produite par un laser déclenché à Rubis sur une lame séparatrice et en faisant parcourir aux deux faisceaux obtenus des trajets optiques de longueurs différentes entre la lame séparatrice et le cristal. Si Δt est l'écart entre les maxima des deux éclairs, la variation du nombre total de porteurs créés avec Δt ne sera pas la même dans les différents processus.

L'analyse des résultats montre l'existence d'un état intermédiaire de 25 ns environ de durée de vie (fig. II,2). Dans le cas du processus direct, que nous venons de discuter, aucun état intermédiaire réel ne devrait apparaître.

Le chiffre de 25 ns suggère évidemment qu'il s'agit du singulet. Dans les deux paragraphes qui suivent, nous allons comparer d'abord les processus S-S et $S\Phi$, puis S-T et $S\Phi$.

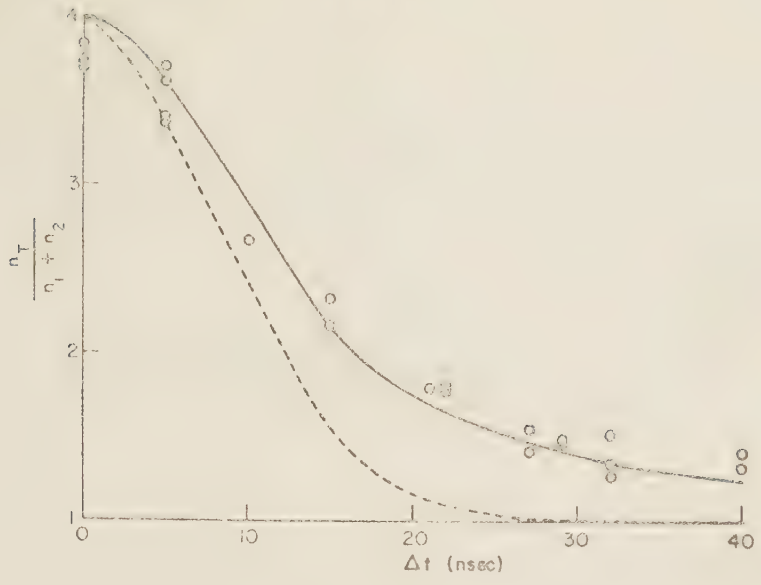


Fig. II,2. Rapport du nombre de porteurs produits par les deux éclairs au nombre de porteurs produits par chaque éclair isolé, en fonction de l'écart de temps entre éclairs.

———— Courbe théorique

– – – – – – – – Courbe théorique pour ionisation à 3 photons (fig. 2 de la réf. 23)

II.2.4. Photoionisation des singulets par les photons du Rubis

A - Pour comparer S-S et $S\phi$, j'ai dans une précédente publication [24] utilisé une méthode introduite par CHOI [25] ; pour plus de symétrie, nous allons raisonner sur des densités d'excitons n_s et de photons n_ϕ plutôt que des flux. Les vitesses de réaction sont respectivement

$$\mathcal{R}_{S\phi} = \alpha_{S\phi}\, n_s n_\phi \qquad \mathcal{R}_{SS} = \frac{1}{2}\alpha_{SS}\, n_s^2$$

On a

$$\mathcal{R}_{S\phi} = 4\pi^2 \omega_2 \rho_1 \left|\mu_1\right|^2 n_s n_\phi \qquad (II,2)$$

où $\omega_L = 3.10^{15} s^{-1}$ est la fréquence laser, ρ_1 la densité d'états dans le continuum à l'énergie $S\phi$: 4,9 eV et $|M_1|^2$ le moment de transition correspondant. En utilisant le modèle de CHOI et RICE (26) on a de même

$$\mathcal{R}_{SS} = 4\pi\rho_2^{*-1} |M_g|^2 |M_2|^2 \frac{2n_s^2}{NR^6} \qquad \text{(II,3)}$$

où $N = 4,2\ 10^{21} cm^{-3}$ est la densité de molécules, R la distance d'interaction prise égale à la distance d'approche maximum 5,25 Å, ρ_2 la densité d'états dans le continuum à l'énergie S-S = 6,3 eV, $|M_2|^2$ l'élément de matrice associé à l'ionisation, $|M_g|^2$ le moment de transition de la désactivation du singulet.

M_g se calcule par la relation d'Einstein connaissant le durée de vie radiative du singulet $\tau_f^* \approx 5.10^{-9} s$. Il ne faut pas prendre ici la durée de vie observée, qui tient compte de la réabsorption ($3\ 10^{-8} s$). On a

$$|M_g|^2 = \left(64\pi^4 \nu_f^3 \tau_f^* / 3h\right)^{-1} \qquad \text{(II,4)}$$

$\nu_f = 25.000\ cm^{-1}$ nombre d'onde de la fluorescence. Le rapport de (II,2) à (II,3), compte tenu de (II,4) et des valeurs numériques citées, est alors :

$$\frac{\mathcal{R}_{S\phi}}{\mathcal{R}_{SS}} \approx \frac{n_\phi}{n_s} \frac{\rho_1}{\rho_2} \frac{|M_1|^2}{|M_2|^2} \left(10^2 \grave{a}\ 10^3\right) \qquad \text{(II,5)}$$

Comme 4,9 eV et 6,3 eV sont toutes deux des énergies très supérieures au gap $E_G \approx 3,7$ eV, on peut penser que ρ_1 et ρ_2 sont du même ordre de grandeur, et qu'il en est de même de $|M_1|^2$ et $|M_2|^2$, et par suite

$\mathcal{R}_{SS} > \mathcal{R}_{S\phi}$ impliquerait $n_s > \left(10^2 \grave{a}\ 10^3\right) n_\phi$

Or une expérience typique utilise un flux de $10^{16} cm^{-2}$ photons en 40 ns, soit $n_\phi \approx 10^{13} cm^{-3}$. En prenant $\sigma \lesssim 10^{-28}$ et la durée de vie totale des excitons, compte tenu de la réabsorption $\tau_\phi \approx 3\ 10^{-8} s$, cette impulsion engendre $\approx 10^{9}$ singulets. On en conclut que, à toutes les intensités laser physiquement accessibles, $S\phi \gg SS$. Pour avoir le contraire, il faut atteindre un flux $\gtrsim 10^{21} cm^{-2}$ photons, soit une intensité $\gtrsim 10^{29} cm^{-2} s^{-1}$ soit une puissance crête $\gtrsim 30$ GW.

On peut objecter à la démonstration ci-dessus qu'elle s'appuie implicitement sur un modèle où on suppose que l'ionisation est essentiellement éjection d'un électron libre, au moment de l'interaction entre deux excitons libres. CHOI lui-même avait montré que, sans faire l'hypothèse d'interaction entre plus proches voisins seulement et en ne supposant pas le mouvement des excitons cohérents, on arrive à des résultats très semblables [27].

B - On peut prendre un point de vue différent, et qui semble mieux en accord avec les expériences d'ionisation à 1 photon : l'interaction, quel qu'en soit le type, conduit à un état superexcité qui a une certaine probabilité, faible, de s'ioniser avant dégradation complète de son énergie. Il faut donc considérer deux étapes : préparation de l'état superexcité, puis ionisation ou dégradation de celui-ci. Ces derniers processus sont discutés plus en détail au § II.5.

La préparation de l'état excité est un processus permis. Dans le cas de S-S, il est limité par la diffusion, et la constante de réaction bimoléculaire totale a été mesurée et vaut $\gamma_{SS} = 3 \pm 2\ 10^{-8} cm^3 s^{-1}$ [28][29][30], correspondant à une réaction limitée par la diffusion. Dans le cas de $S\phi$, il faut connaître le coefficient d'absorption par un singulet d'un photon de 1,8 eV. Les résultats expérimentaux manquent, mais le calcul prévoit, dans la molécule isolée [16] un état de même symétrie que le fondamental $^1A_{1g}^-$ à 1,4 eV au-dessus du premier singulet $^1B_{2u}^+$, soit une transition permise.

Dans ce modèle, le rapport des populations d'états superexcités obtenus par les deux méthodes est

$$\frac{S^*_{s\phi}}{S^*_{ss}} = \frac{\sigma_{s\phi} n_\phi}{\gamma_{ss} n_s} \qquad (II,6)$$

dans une transition permise $\sigma_{s\phi} \geq 10^{-17}\,cm^2$, $\gamma_{s\phi} = \sigma_{s\phi} c \simeq 2\ 10^{-7}$ $cm^3 s^{-1}$ et il vient $S^*_{s\phi}/S^*_{ss} \sim 10\, n_\phi/n_s$ un résultat assez semblable au précédent (II,5).

Quant à la nature de l'état formé $S^*_{s\phi}$ est dans ce modèle certainement un singulet g, la nature de S^*_{ss} est moins claire. Si elle est différente, les processus de thermalisation peuvent être différents, et donc aussi les rendements d'ionisation. Dans l'état actuel des choses, on en est réduit aux conjectures. Mais l'exemple numérique précédent nous a donné $n_\phi/n_s \sim 10^4$ et il faudrait que les rendements d'ionisation de $S^*_{s\phi}$ et S^*_{ss} diffèrent d'un facteur 10^5 ce qui paraît impossible.

On peut donc conclure que, quel que soit le modèle choisi pour le processus d'ionisation, le processus $s\phi$ domine toujours sur le processus S-S dans les expériences de photoconduction engendrée par un laser déclenché à Rubis.

II.2.5. Rôle des triplets

Nous aurons donc à comparer S-T au seul processus $s\phi$. Les triplets peuvent être engendrés, par l'éclair du laser, de deux manières [10] :

- soit directement par absorption à un photon, de coefficient d'absorption ϵ

- soit par croisement intersystème à partir des singulets.

La durée de l'éclair t_ℓ est si brève qu'on peut - à la différence des singulets de durée de vie $\tau_f < t_\ell$ - négliger la disparition des triplets, dont la densité, à la fin du flash (supposé d'intensité constante I pendant la durée t_ℓ)

$$n_T = \left(k_{ST}\,\delta I^2 \tau_f + \epsilon I\right) t_\ell \qquad (II,7)$$

d'où le rapport

$$\frac{\mathcal{R}_{ST}}{\mathcal{R}_{S\phi}} = \frac{\frac{1}{2}\alpha_{ST} t_\ell^2 \delta I^2 \tau_f \left(k_{ST}\,\delta I^2 \tau_f + \epsilon I\right)}{\sigma_{S\phi} I\, \delta I^2 \tau_f t_\ell}$$

$$= \frac{\alpha_{ST} t_\ell}{2\sigma_{S\phi}} \left(\epsilon + k_{ST} \tau_f \delta I\right) \qquad (II,8)$$

On voit qu'aux "faibles" intensités, où les triplets sont créés directement

$$\frac{\mathcal{R}_{ST}}{\mathcal{R}_{S\phi}} \simeq \frac{\alpha_{ST}\,\epsilon\, t_\ell}{2\sigma_{S\phi}} \ll 1 \qquad (II,9)$$

car $t_\ell \simeq 4\ 10^{-8}$ s $\quad \epsilon \simeq 10^{-4}$ cm^{-1} (31)

Toute possibilité d'observation du processus S-T est donc limitée aux "fortes"densités où les triplets sont créés indirectement. Mais alors

$$\frac{\mathcal{R}_{ST}}{\mathcal{R}_{SS}} \simeq \frac{\alpha_{ST}\, k_{ST}\, t_\ell}{2\alpha_{SS}} \qquad (II,10)$$

et comme $k_{ST} \simeq 10^6$ s^{-1} (31) $k_{ST} t_\ell \ll 1$ et $\mathcal{R}_{ST} \ll \mathcal{R}_{SS}$

On en conclut que l'interaction S-T est dans ce type d'expérience toujours masquée, soit par $S\phi$ aux faibles intensités, soit par S-S. Cela est dû, d'une part aux faibles valeurs de ϵ et $k_{ST}\tau_f$, d'autre part à la brève durée de l'éclair. Nous verrons que pour des éclairs

plus longs, le processus S-T peut devenir observable et dominant.

II.2.6. Résultats expérimentaux

On dispose, pour les comparer à nos prévisions, de trois séries de mesures [32][33][34]. HASEGAWA et YOSHIMURA ont, les premiers, étudié la photoconduction engendrée par un laser déclenché [32] et cherché à l'interpréter par un processus S-S. Ce sont ces résultats qui ont motivé l'étude [24] exposée au § II.2.4.

En effet, le courant crête varie en I^4, alors que la charge induite varie en I^3 seulement (fig. II,3) ; cette différence implique une déformation du signal, à tension constante, lorsque l'éclairement croît, dont l'origine est inconnue. Par ailleurs, les flux annoncés dans [32] sont très élevés, jusqu'à $6\ 10^{26}$ photons/cm^{2}s et on peut se demander quelle est la tenue d'un cristal d'Anthracène dans ces conditions (le champ électrique du laser est dans ces conditions $\sim 6\ 10^6$ V/cm).

COPPAGE et KEPLER ont repris ces expériences [33] mais à des flux $\sim 10^3$ fois plus faibles et suggèrent qu'en réalité HASEGAWA et YOSHIMURA [32] ont commis une erreur $\sim 10^2$ dans l'estimation des flux. Ils trouvent que le courant crête produit est proportionnel au cube du flux incident et non à sa puissance quatrième (fig. II,4), ne laissant comme possible, d'après les § II.2.3 à 5, que le processus $S\phi$. Ils montrent que la conclusion de [32] est due à une erreur dans l'estimation de la surface utile du faisceau et donc du flux incident. De leurs mesures, ils déduisent :

$$\sigma_{S\phi} \sim 3.5\ 10^{-17}\ \text{cm}^2 \qquad \text{(à 300°K)}$$

soit environ 10 fois la valeur prédite par les considérations théoriques du § II.2.4. Mais ces expériences aussi sont criticables, car ils trouvent une variation du courant en $\exp - \frac{0,16\ \text{eV}}{kT}$ tout à fait étonnante puisque le photocourant à 1 photon de 4,9 eV varie en exp - 0,05 eV/kT, et qui n'a pu être vérifiée. La valeur de $\sigma_{S\phi}$ donnée par KEPLER dans une autre publication est un peu plus faible :

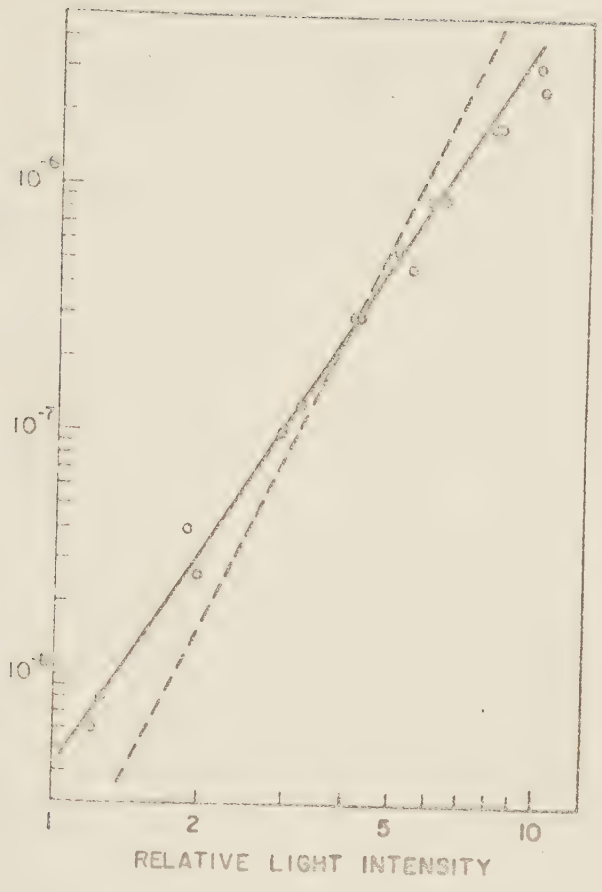


Fig. II,4

Variation du courant crête en fonction de l'intensité laser I dans l'expérience de KEPLER et COPPAGE (33)
en trait plein : loi en I^3
en tiretés : loi en I^4

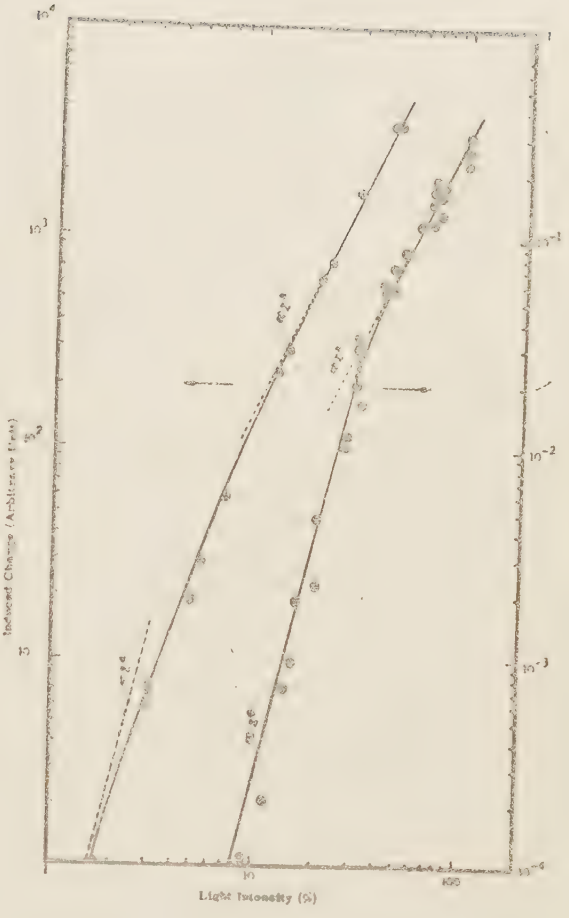


Fig. II,3

Résultats de (32)
HASEGAWA et YOSHIMURA
à gauche : charge induite
à droite : courant crête
Loi en I^2 à haute intensité

$2\ 10^{-19}\ cm^2$ (23).

La troisième série d'expériences est celle de COURTENS et al (34). Ils observent le courant crête et trouvent qu'il est proportionnel au cube de l'intensité, ou à la puissance 3/2 de la densité d'excitons, mesurée directement par la fluorescence induite. La section efficace à 300°K est

$$\sigma_{S\Phi} \sim 6 \cdot 10^{-20}\ cm^2$$

mais la variation du courant avec la température n'est pas étudiée.

A partir des équations du § II.2.4, on peut effectivement calculer une section efficace de cet ordre, si on choisit pour R_{SS}/n_S^2 la valeur 10^{-11} à $10^{-12}\ cm^3 s^{-1}$ déterminée par ailleurs (cf. § II.3) et qu'on suppose $|K_1|^2 \sim |K_2|^2$. C'est évidemment un exercice un peu stérile, dans l'état actuel de la théorie de l'autoionisation des excitons dans les cristaux moléculaires, et compte tenu de l'incertitude sur la véritable valeur de δ (§ II.2.).

Au moins, la prédiction de II.2.4 paraît confirmée : c'est bien $S\Phi$ qui domine, sous irradiation laser.

II.3. EXPERIENCES EN LUMIERE FAIBLEMENT ABSORBEE

Nous discuterons ici de nos expériences de photoconduction en impulsions engendrées par des éclairs de lumière faiblement absorbée, expériences semblables dans leur principe aux expériences de SILVER (4). Il nous faut donc d'abord revenir sur les propriétés d'absorption de l'Anthracène entre 4000 et 4500 Å en fonction de la température (§ II.3.1). Nous étudierons ensuite au § II.3.2 des possibilités d'observation en lumière faiblement absorbée des différents processus à deux quanta, puis aux § II.3.3 à 5 , trois séries de mesures correspondant à des coefficients d'absorption décroissants. Au § II.3.6 nous discutons les résultats d'autres auteurs qui se sont également intéressés aux processus S-S et $S\Phi$, et au § II.3.7 les processus S-T et $T\Phi$ qui mettent en jeu des triplets. Enfin, nous concluons au

§ II.4 par un tableau d'ensemble et une discussion des problèmes posés par ces résultats.

II.3.1. Absorption de l'Anthracène entre 4000 et 4500 Å

Celle-ci a d'abord été étudiée par MOSER [6] en lumière non polarisée et à 295°K, puis par NAKADA [35] et MATSUI [5] en lumière polarisée et de 77 à 350°K, avec des résultats presque identiques pour les absorptions moyennes, $\epsilon \sim 100$ cm^{-1}. Nous utiliserons surtout ce dernier travail, plus complet et plus précis. La fig. II,5 montre les résultats de [5], qui s'étendent du voisinage immédiat du maximum de la raie 0-0 de la transition jusqu'à des coefficients d'absorption $\sim 0{,}2$ cm^{-1}, en-dessous desquels, dans les cristaux utilisés par MATSUI, une absorption extrinsèque domine.

On constate que l'absorption suit très bien une règle d'Urbach du type

$$\epsilon = \epsilon_0 \exp - \sigma \frac{E_0 - E}{kT} \qquad (II,11)$$

compliquée par l'existence de deux épaulements correspondant aux transitions menant des 1er et 2è niveaux de vibration de l'état fondamental à l'état excité (bandes "chaudes"), que l'on dénote par $1 \rightarrow 0$ et $2 \rightarrow 0$. Dans la queue d'absorption de la transition $1 \rightarrow 0$ une règle d'Urbach s'applique également. L'absorption de l'Anthracène entre 4000 et 4350 Å peut donc se résumer par les données numériques du tableau suivant, adapté de [5].

	$0 \rightarrow 0$		$1 \rightarrow 0$		$2 \rightarrow 0$	
	$\parallel a$	$\parallel b$	$\parallel a$	$\parallel b$	$\parallel a$	$\parallel b$
Maximum d'absorption (eV)	3,162	3,139	3,008	2,995		2,835
E_0 de éq II	3,168	3,123	3,047	3,020		
ϵ_0 (cm^{-1})	$3{,}3\ 10^5$	$4{,}4\ 10^5$	$6{,}4\ 10^3$	$1{,}5\ 10^4$		
σ à 300°K	1,47*	1,54*	1,36	1,48		

* croît lentement avec T.

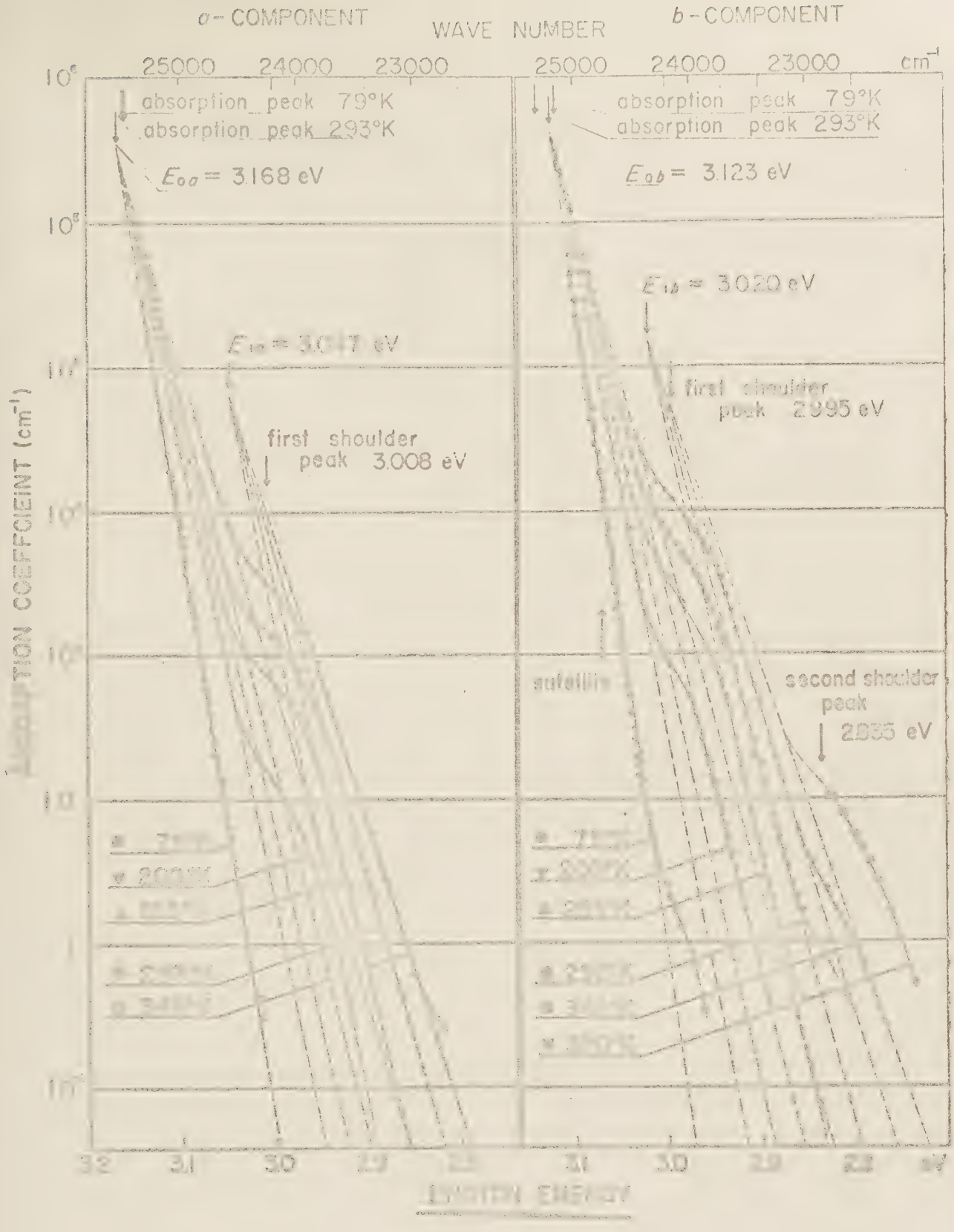


Fig. II,5

ABSORPTION DE L'ANTHRACENE ENTRE 2,8 et 3,1 eV
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DE LA POLARISATION
d'après MATSUI (5)

Dans ce qui suit, nous travaillons en lumière non polarisée, et il faudra à chaque λ prendre une moyenne de ϵ sur toutes les polarisations.

II.3.2. Conditions d'observation des différents processus à deux quanta (dans un cristal excité en lumière faiblement absorbée)

En "lumière faiblement absorbée", le flux incident contient le plus souvent, à côté de longueurs d'onde susceptibles en effet d'être absorbées par le cristal non exicté, une grande quantité de photons qui peuvent donner lieu à absorption multiphotonique, ou être absorbés par un exciton singulet ou triplet, mais non par l'état fondamental du cristal. En plus du processus S-S, seul considéré par SILVER [4], de nombreux autres processus de photoconduction à deux quanta sont possibles, qui conduisent tous à une loi $I \propto F^2$. Pour déterminer les conditions expérimentales de leur observation, nous allons les grouper en 3 catégories :

a) ceux où interviennent les triplets, excitations de longue durée de vie et qui sont dans l'Anthracène formés à partir des photons absorbés par l'intermédiaire du croisement intersystème des singulets avec un faible rendement : $k_{ST}\tau_f \sim$ 2 % à 300°K: Processus S-T et $T\phi$

b) l'ionisation biphotonique directe (processus $\phi\phi$) qui ne fait pas intervenir d'état intermédiaire réel

c) ceux où l'état intermédiaire est le singulet, de durée de vie faible (τ_f durée de vie de fluorescence) très inférieure à la durée t_ℓ de l'éclairement, et formé avec un bon rendement ($\sim$ 100 %) à partir de l'absorption.

Dans toutes ces expériences, lumière "faiblement absorbée" est pris au sens défini au § II.1 de lumière assez peu absorbée pour qu'une fraction négligeable des singulets créés puisse atteindre la surface : comme $\Lambda_s \sim 400$ Å [7] , même pour $\epsilon \sim 10^3 cm^{-1}$ il faut déjà que le rendement de création en surface soit $\gtrsim$ 200 fois le rendement en

volume - quel qu'en soit le mécanisme - pour que celui-ci ne soit pas dominant. En fait, le flux incident a jusqu'à présent, dans toutes ces expériences, été polychromatique, étant défini par des filtres à partir d'un spectre continu, et les longueurs d'ondes absorbées ont des ϵ très différents, ce qui rend difficile l'analyse quantitative.

Nous allons d'abord choisir le cas simple où on peut supposer l'excitation homogène dans le cristal, sous éclairement par un flux constant pendant la durée $t_e \gg \tau_f$, si bien qu'un état d'équilibre dynamique de la population de singulets n_s est établi pendant tout l'éclairement.

$$n_s = \epsilon_s F_s \tau_f \qquad (II,12)$$

équation valable pour un flux monochromatique F_s de coefficient d'absorption ϵ_s et un cristal d'épaisseur $L < \epsilon_s^{-1}$, en négligeant les processus bimoléculaires d'annihilation des singulets qui n'interviennent qu'aux flux très élevés. Dans le cas d'un flux polychromatique faiblement absorbé, il faut intégrer sur tous les λ utiles, mais on peut symboliser cela par un coefficient ϵ_s moyen (fictif) s'appliquant au flux F_s de photons susceptibles d'être absorbés. F_s est une fraction, en général faible, du flux total.

Dans le cas des triplets, au contraire, on peut négliger leur disparition pendant l'éclairement tant que $\gamma_{TT} n_T t_e \ll 1$ où γ_{TT} est la constante de vitesse d'annihilation T-T. En effet, l'équation cinétique des triplets formés par croisement intersystème (36) de façon homogène est

$$\frac{dn_T}{dt} = k_{ST} n_S - \beta n_T - \gamma_{TT} n_T^2 \qquad (II,13)$$

et comme $\beta \approx 50\ s^{-1}$, $\beta t_e \ll 1$ pour toutes les durées d'éclair utilisées dans ces expériences (la désactivation monomoléculaire des triplets n'est cependant pas forcément négligeable en régime continu) ; la vitesse de désactivation bimoléculaire elle, décroît avec le

temps pendant l'éclairement et peut devenir suffisamment rapide. Si la disparition des triplets est négligée, (II,13) devient

$$\frac{dn_T}{dt} = k_{ST} n_S$$

d'où en fin d'éclairement

$$n_T(t_e) = k_{ST} \epsilon_S F_S \tau_f t_e \qquad (II,14)$$

La condition $\sigma_{TT} n_T t_e \ll 1$ donne alors, sachant que $k_{ST} \sim 10^6 s^{-1}$ à 300°K (31)(37) et $\sigma_{TT} \sim 3\ 10^{-11} cm^3 s^{-1}$ (31), $\epsilon_S F_S t_e \ll 10^{17}$ toujours vérifié dans nos expériences où $t_e \sim 10^{-5}$s.

Probabilités des divers processus en excitation homogène

Des équations 12 et 14, on déduit aussitôt

$$\mathcal{R}_{SS} = \alpha_{SS} n_S^2 t_e = \alpha_{SS} \epsilon_S^2 F_S^2 \tau_f^2 t_e \qquad (II,15)$$

$$\mathcal{R}_{S\Phi} = \overline{\sigma_{S\Phi}} n_S \Phi_S t_e = \overline{\sigma_{S\Phi}} \epsilon_S F_S \Phi_e \tau_f t_e \qquad (II,16)$$

$$\mathcal{R}_{ST} = \frac{1}{2} \alpha_{ST} k_{ST} \epsilon_S^2 F_S^2 \tau_f^2 t_e^2 \qquad (II,17)$$

$$\mathcal{R}_{T\Phi} = \frac{1}{2} \overline{\sigma_{T\Phi}} \Phi_T k_{ST} \epsilon_S F_S \tau_f t_e^2 \qquad (II,18)$$

Où $\overline{\sigma_{S\Phi}}$ et $\overline{\sigma_{T\Phi}}$ sont, en lumière polychromatique, une moyenne sur toutes les longueurs d'ondes présentes dans l'excitation et susceptibles d'ioniser sur un singulet ou un triplet et qui ont respectivement des flux Φ_S et Φ_T .

Rôle possible des triplets

Des équations 16 et 18, on tire

$$\frac{\mathcal{R}_{T\Phi}}{\mathcal{R}_{S\Phi}} = \frac{1}{2} k_{ST} t_e \frac{\sigma_{T\Phi}}{\sigma_{S\Phi}} \frac{\Phi_T}{\Phi_S} \qquad (II,19)$$

Or le seuil de photoionisation d'un triplet est supérieur de 1,3 eV à celui d'un singulet (c'est la différence des énergies des excitons). Donc toujours $\phi_S > \phi_T$. Pour la même raison, la paire engendrée par l'ionisation d'un singulet par un photon d'énergie $h\nu$ a une énergie initiale supérieure de 1,3 eV à celle engendrée à partir d'un triplet par le même photon et donc à toutes longueurs d'ondes $\sigma_{T\phi} < \sigma_{S\phi}$. Et en effet, les valeurs de σ trouvées dans la littérature, donnent vers 4500 Å $\sigma_{T\phi} \approx 10^{-2} \sigma_{S\phi}$. On en conclut que tant que $k_{ST} t_e < 10^2$ $R_{T\phi} < R_{S\phi}$. Il en sera ainsi dans nos expériences ($k_{ST} t_e \approx 10$).

De 15 et 17, on tire de même

$$\frac{R_{ST}}{R_{SS}} = \frac{1}{2} k_{ST} t_e \frac{\alpha_{ST}}{\alpha_{SS}} \approx \sigma \frac{\alpha_{ST}}{\alpha_{SS}} \qquad \{II,20\}$$

avec $k_{ST} t_e = 10$

or $\alpha_{ST} \ll \alpha_{SS}$ (sans doute pour la même raison que $\sigma_{T\phi} \ll \sigma_{S\phi}$). Si les valeurs publiées de α_{ST} et α_{SS} sont correctes $\alpha_{ST}/\alpha_{SS} \approx 0.05$ (voir § II.4) et donc le processus S-T est toujours négligeable devant le processus S-S tant que les singulets disparaissent principalement par fluorescence.

Pour observer l'ionisation des triplets, il faut donc les séparer temporellement des singulets, en recourant à la technique du double flash.

Les équations ci-dessus suggèrent en outre un moyen de distinguer S-T de S-S, $T\phi$ de $S\phi$. La constante de croisement intersystème varie en effet comme exp (- 0,1 eV/kT) [37], les rapports {19} et {20} varieront de même, et donc on pourra distinguer les processus par leur énergie d'activation.

Rôle possible de l'ionisation à deux photons de l'état fondamental

La création de porteurs par un processus à deux photons à partir du fondamental a été mise en évidence par STROME [38] à 2,07, 2,16 et 2,35 eV. Le coefficient δ_c correspondant est d'environ 3 10^{-31} cm s

au-dessous de 2 x 2,1 eV, soit environ $5\ 10^{-5}$ fois le coefficient δ_s de création biphotonique de singulets. On sait que la cohérence de la source ne joue pas de rôle dans ces processus [39].

Si on veut comparer ce processus $\phi\phi$ au processus $s\phi$ on écrira :

$$\frac{\mathcal{R}_{s\phi}}{\mathcal{R}_{\phi\phi}} = \frac{\sigma_{s\phi}\,\Phi_s\,\epsilon_s F_s\,\tau_f}{\delta_c\,\Phi^2} \qquad (II,21)$$

Si Φ est une quantité qui représente un "flux équivalent" pondérant les probabilités d'ionisation à deux photons à l'aide de toutes les longueurs d'onde présentes : $\Phi \approx \Phi_s$ en raison des énergies des photons ici utilisées. Utilisant $\sigma_{s\phi} \approx 10^{-19}\ cm^2$ (valeur moyenne sur tous les λ), $\sigma_{s\phi}\tau_f/\delta_c \approx 10^4$ cm. $\mathcal{R}_{s\phi} = \mathcal{R}_{\phi\phi}$ implique donc $\Phi_s \approx 10^4 \epsilon_s F_s$. Dans une expérience typique, le flux I_s est celui émis sur 150 Å environ vers 4200-4300 Å, Φ_s étant toute l'émission. De ce fait, avec un spectre continu $\Phi_s \approx 50\ I_s$. La condition ci-dessus équivaut à $\epsilon_s \approx 10^{-2}$. Pour des éclairements correspondant à une absorption aussi faible, les processus de création sont masqués par le dépiégeage des porteurs, comme nous le montrons au § II.3.5. La création directe de porteurs à deux photons ne jouera donc pas de rôle dans ces expériences.

Nous sommes donc amenés à ne retenir que les processus $s\phi$ et S-S, dont il nous faut maintenant comparer les probabilités.

Mais, auparavant, on peut voir ce que deviennent ces conclusions quand l'excitation n'est pas homogène, comme c'est le cas quand certaines longueurs d'onde sont totalement absorbées, car alors la densité de singulets créés décroît continuement quand on s'éloigne de la surface.

La diffusion des singulets étant négligeable par définition en lumière faiblement absorbée, l'équation (II,12) reste valable, mais F_s varie avec la profondeur et on a

$$n_s(x) = \epsilon_s F_s^\circ \tau_f \exp -\epsilon x \qquad (II,22)$$

Si la diffusion des triplets est également négligeable, l'équation (II,13) reste valable pour tout x. Comme $\Lambda_T \gtrsim 10\,\mu$ (31), cette condition est remplie pour $\epsilon < 10^3 \text{cm}^{-1}$. Nous négligerons la petite correction de diffusion et (II,14) devient

$$n_T(x, t_\ell) = k_{ST}\, \epsilon_s F_s^\circ \tau_f t_\ell \exp -\epsilon x \qquad (II,23)$$

L'équation (II,20) et les conclusions qu'on en tire sont donc inchangées.

Φ_s et Φ_T étant essentiellement composés de photons non absorbés, ne sont pas affectés, et l'équation (II,19) et les conclusions qu'on en tire restent donc les mêmes : en résumé, quel que soit le profil d'absorption de la lumière créant les singulets, les triplets ne jouent pas de rôle dans les courants engendrés, pourvu que la durée de l'éclair t_ℓ soit assez brève ($\lesssim$ 10 à 100 μs).

Dans l'équation (II,21), si on considère une lumière totalement absorbée, $\epsilon_s F_s$ doit être remplacé par F_s (en supposant un cristal de 1 cm d'épaisseur). La condition devient alors $\Phi_s \sim 10^4 F_s$ impossible à remplir, et le processus $\Phi\Phi$ sera aussi négligeable en absorption inhomogène.

Comparaison de S-S et $S\Phi$

Nous allons prendre deux cas extrêmes, l'un où les singulets sont répartis uniformément en volume, l'autre où ils sont créés par une lumière totalement absorbée.

Avec des cristaux épais de L $\sim$ 1 mm, le premier cas correspondrait à $\epsilon < 5$, le second à $\epsilon > 30$.

En excitation homogène, nous pouvons utiliser les formules (II,15) et (II,16) d'où on déduit :

$$\frac{R_{ss}}{R_{s\phi}} = \frac{\alpha_{ss}\,\epsilon_s\,\tau_f}{\sigma_{s\phi}}\,\frac{F_s}{\phi_s} \qquad (II,24)$$

On a toujours $F_s \leq \phi_s$ car toute lumière créant des singulets est capable de les ioniser. Une condition nécessaire pour que S-S $> S\phi$ est donc :

$$\epsilon_s > \sigma_{s\phi} / \alpha_{ss}\,\tau_f \qquad (II,25)$$

Avec

$\sigma_{s\phi}/\alpha_{ss} \approx 10^{7}\ cm^{-1}$ ($\sigma_{s\phi} \geq 10^{-17}\ cm^2$, $\alpha_{ss} \leq 10^{-10}\ cm^3 s^{-1}$) et

$\tau_f \approx 3.10^{-8}\ s$

il vient

$$\epsilon_s > 3\phi_s / F_s$$

Cette condition dépend donc du flux de photons non absorbés. En lumière monochromatique peu absorbée $F_s = \phi_s$ et la condition suffisante est (II,25). Lorsque la lumière est plus absorbée, et que l'excitation n'est pas homogène, il faut sommer sur la profondeur du cristal. n_s est alors donné par (II,22) et $\phi_s(x)$ par

$$\phi_s(x) = F_s^0 \exp -\epsilon x \qquad (II,26)$$

d'où en portant dans

$$\frac{R_{ss}(x)}{R_{s\phi}(x)} = \frac{\alpha_{ss}\,n_s^2\,t_e}{\sigma_{s\phi}\,n_s\,\phi_s\,t_e} = \frac{\alpha_{ss}\,\epsilon_s\,\tau_f}{\sigma_{s\phi}}$$

soit le même résultat que (II,24) et la même condition (II,25).

L'équation (II,24) donne un moyen de distinguer les deux processus, par leur variation avec la température. Dans le membre de droite de (II,24) seul ϵ_s varie avec la température, d'une manière exponentielle avec une énergie d'activation ΔE qui est déterminée par la longueur

d'onde du photon incident. D'après (II,15) et (II,16), on voit que les énergies d'activation des probabilités des deux processus doivent être

$$E_{SS} = 2\Delta E$$

$$E_{S\phi} = \Delta E \qquad (II,27)$$

à quoi s'ajoute la variation du rendement de création de charges avec la température, qui est faible.

De la même manière, les équations (II,17) et (II,18) nous donneraient

$$E_{ST} = 2\Delta E + 0.1\,eV$$

$$E_{T\phi} = \Delta E + 0.1\,eV \qquad (II,28)$$

Ceci reste vrai en lumière monochromatique complètement absorbée. En lumière polychromatique, une analyse plus fine est nécessaire, tant pour obtenir l'analogue de (II,25) que les valeurs qui remplacent (II,27) et (II,28).

Dans une expérience typique $\Phi_s \sim 10\ F_s$ et la condition devient $\epsilon_s > 30$, d'où on déduit qu'en excitation homogène, $S\phi$ tendra à dominer sur S-S. Mais la limite est $\epsilon_s > 30$ est surement trop élevée, car l'hypothèse d'une excitation homogène néglige le fait que dans les zones de forte densité n_s, le processus S-S sera favorisé, alors que le processus $S\phi$ est seulement sensible au nombre total de singulets créés. La limite entre les deux processus sera donc déplacée vers les ϵ plus petits par rapport à ce que nous venons de calculer ($\epsilon \sim 10$? soit vers 4270 Å à 300°K).

On ne peut faire de calcul plus précis sans connaître les fonctions $F_s(\lambda)$ et $\Phi_s(\lambda)$, et il est inutile pour l'instant de chercher à raffiner cette prédiction grossière. A la lumière de celle-ci, nous allons examiner les résultats de trois séries d'expériences :

- la première, et la plus ancienne, utilisant la même source que SILVER[4]

- la seconde, utilisant pour créer les singulets des longueurs d'onde vers 4200 Å, doit nous montrer le passage de S-S à $S\Phi$. En effet, le rapport $\mathcal{R}_{SS}/\mathcal{R}_{S\Phi}$ dépend de ϵ_S , dont nous avons vu en II.3.1 qu'il varie exponentiellement avec T. Nous espérons donc, avec ces longueurs d'onde, observer S-S à haute température, $S\Phi$ à basse température,

- la troisième, utilisant pour créer les singulets des longueurs d'onde vers 4300 Å, doit nous montrer $S\Phi$ pur. Mais nous verrons que $S\Phi$ est alors si faible qu'il est masqué par le dépiégeage des porteurs en volume.

Ces trois séries d'expérience font l'objet des §§ II.3.3, II.3.4 et II.3.5 respectivement.

II.3.3. Photoconduction en lumière faiblement absorbée. Première série d'expériences

Dans cette série, on a utilisé la même source que celle utilisée par SILVER, dans l'expérience qui, selon lui, démontre l'existence du processus S-S [4] ; c'est une lampe à mercure sous haute pression BH6 General Electric. Elle est conçue par la fabricant pour fonctionner sous 1kV en continu avec refroidissement forcé. Nous l'utilisons comme lampe éclair en y déchargeant un condensateur de 1 μF chargé sous 2 à 3 kV, soit quelques Joules. On obtient ainsi un éclair de 2 à 4 μs de durée. Le filtre est une solution saturée de $NaNO_2$, qui laisse passer des longueurs d'onde relativement fortement absorbées ($\epsilon \lesssim 10^3 cm^{-1}$), créant des densités de singulets assez élevées. Son inconvénient est évidemment la difficulté de supprimer l'ionisation (extrinsèque) en surface. On peut en minimiser les effets en polarisant l'électrode éclairée négativement, le courant dans le cristal étant alors dû aux électrons.

Dans ces conditions, on observe un courant $I \propto F^2$, et entre 300 et 420°K le nombre de porteurs créés varie comme $\exp - \frac{0,26 \pm 0,02 \text{ eV}}{kT}$ [40][41]. Il faut corriger le courant observé de la variation de la mobilité avec la température.

Dans les mêmes conditions, le courant obtenu en lumière fortement absorbée varie seulement en exp - 0,12 eV ± 0,03/kT [40][42][43], ce qui d'une part démontre que les deux processus sont bien distincts, d'autre part nous montre que le processus observé sera observé d'autant plus dominant que la température sera plus élevée.

L'arc au mercure muni du filtre à $NaNO_2$ a approximativement le spectre suivant (le fond continu est faible devant les intensités des raies).

λ (Å)	Intensité (arbit.)	En.act ΔE (eV)
4047	100	0,1
4077	100	0,12
4350	3300	0,27
5770	600	non absorbé

La troisième colonne donne l'énergie d'activation du coefficient d'absorption. Les deux premières longueurs d'onde sont totalement absorbées. A 4350 ϵ = 0,5 cm^{-1} à 300°K, en lumière non polarisée [6][41], 10 % de la lumière incidente est absorbée dans un cristal de 2 mm d'épaisseur, et donc les singulets engendrés par 4350 Å sont déjà, et a fortiori aux températures plus élevées, la majorité. Vers 420°K, à 4350 Å $\epsilon \sim$ 5 à 8 cm^{-1} et 50 % de la lumière est absorbée. Ces singulets peuvent être ionisés par un flux de photons qui varie peu avec la profondeur, et qui comprend tous les photons de 5770 Å et au moins 50 % de ceux de 4350 Å.

On voit que dans ces conditions le rendement des processus S-S varie en exp (- 0,22 eV/kT) et celui de $S\Phi$ en exp (- 0,27 eV/kT). Il est très difficile de les distinguer l'un de l'autre, et il faut conclure que l'expérience de SILVER prouve seulement l'existence d'un processus à 2 quanta. D'autres expériences sont nécessaires si on veut les séparer.

Compte tenu du fait que E_{SS} et $E_{S\Phi}$ (‹II,28›) doivent être plutôt supérieurs à $2\Delta E_1$ et ΔE_2 respectivement, la valeur observée

de 0,26 eV/kT est plutôt en accord avec un processus S-S. On en déduit alors $\alpha_{SS} \sim 10^{-11}$ cm^3 s^{-1} à un facteur 5 près. En revanche, le fait qu'on observe un signal de lumière faiblement absorbée est en faveur du processus $S\Phi$. La valeur correspondante serait $\sigma_{S\Phi} \sim 5\ 10^{-19}$ cm^2, toujours à un facteur 5 près. Les deux valeurs sont plausibles.

II.3.4. Deuxième série d'expériences $4150 < \lambda < 4250$ Å

Pour nous affranchir du malheureux concours de circonstances du § II.3.3, nous avons construit une lampe émettant un spectre continu, mais plus puissante que la BH6 de façon que l'émissivité par Å vers 4350 Å soit comparable. Un choix convenable des caractéristiques du filtre permet de doser la densité d'excitons n_s et de flux Φ_s de photons capables de les ioniser, plus ou moins indépendamment.

Source

La décharge dans le Xénon a souvent été utilisée, et une lampe bien adaptée à notre problème, et dont nous nous sommes inspirés, avait été dessinée dans le laboratoire du Pr. SILVER [39].

On décharge un condensateur du 8 µF chargé sous 4 à 5 kV entre deux électrodes de Tungstène dans un tube de quartz de 2 cm de long et 1 mm de diamètre, rempli de Xe sous 7 cm de mercure* (fig. II,6). L'éclair est induit par une impulsion haute tension appliquée sur une spire ouverte extérieure.

Fig. II,6

* Tubes fabriqués par la Maison Quartex selon nos plans.
Je tiens à remercier M. J. MOSNIER qui a aimablement effectué le remplissage des lampes. Elles sont étuvées 24 h à 600° sous vide secondaire, avant d'être remplies et scellées.

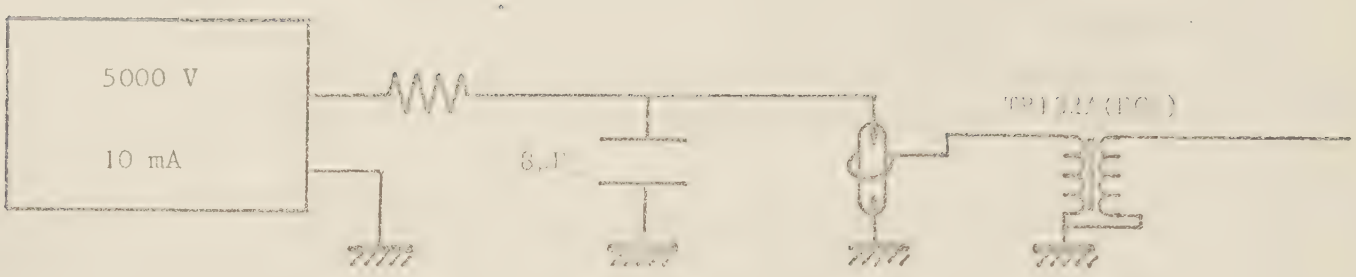


Fig. II,7
Circuit d'alimentation de la lampe au Xénon

La durée de l'éclair dépend de la self du circuit de décharge. Dans cette série d'expériences, cette durée est de 15 µs, le condensateur étant chargé sous 4,5 kV. Le spectre d'émission a été étudié à l'aide d'un monochromateur à réseau Huet M25 équipé de fentes de 0,5 mm et d'un réseau 600 traits/mm blazé à 5000 Å, et comme détecteur d'une photodiode calibrée. La fig. II,8 montre le spectre obtenu, exprimé en flux de photons (valeurs relatives) et non en énergie. Il décroît régulièrement à travers tout le visible, les raies d'émission du Xe vers 4700 et 9000 Å sont peu apparentes. En particulier, dans la région importante 4100-4400 Å l'émission de la lampe est presque constante.

Filtres pour la région 4100-4400 Å et densités de singulets

Nous avons utilisé principalement deux séries de filtres. La première comporte une solution aqueuse saturée de $NaNO_2$ (1 cm), et des filtres Wratten 34 A et 2A ; elle est utilisée dans les expériences de ce paragraphe. La seconde comporte trois filtres Wratten 2E et, soit un filtre 34 A, soit un ou deux filtres neutres, soit enfin un quatrième filtre 2E. Cette seconde série est utilisée au § II.3.5. La fig. II,9 montre les transmissions $T_e(\lambda)$ de ces combinaisons comparées à l'absorption $\sigma(\lambda)$ de l'Anthracène à 20°C. Pour une épaisseur

Fig. II.2

SPECTRE D'EMISSION DE LA LAMPE AU XENON

Croix : points expérimentaux

Trait : corps noir à 5.10^{4}°K

Flèches de l'axe des abscisses : raies du Xe

Flèche en ordonnée : flux environ 5.10^{16} photons/cm^{2}sÅ

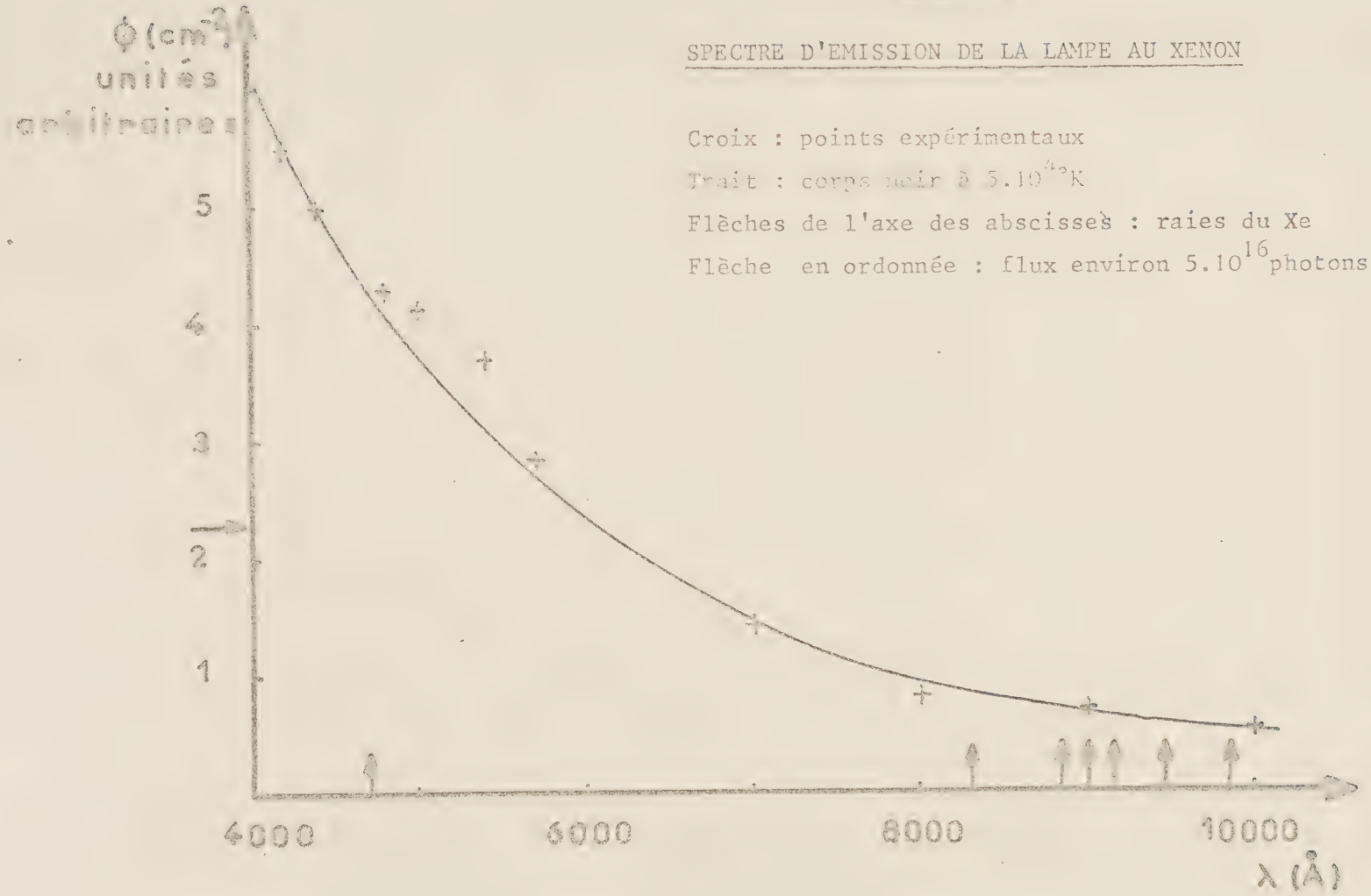
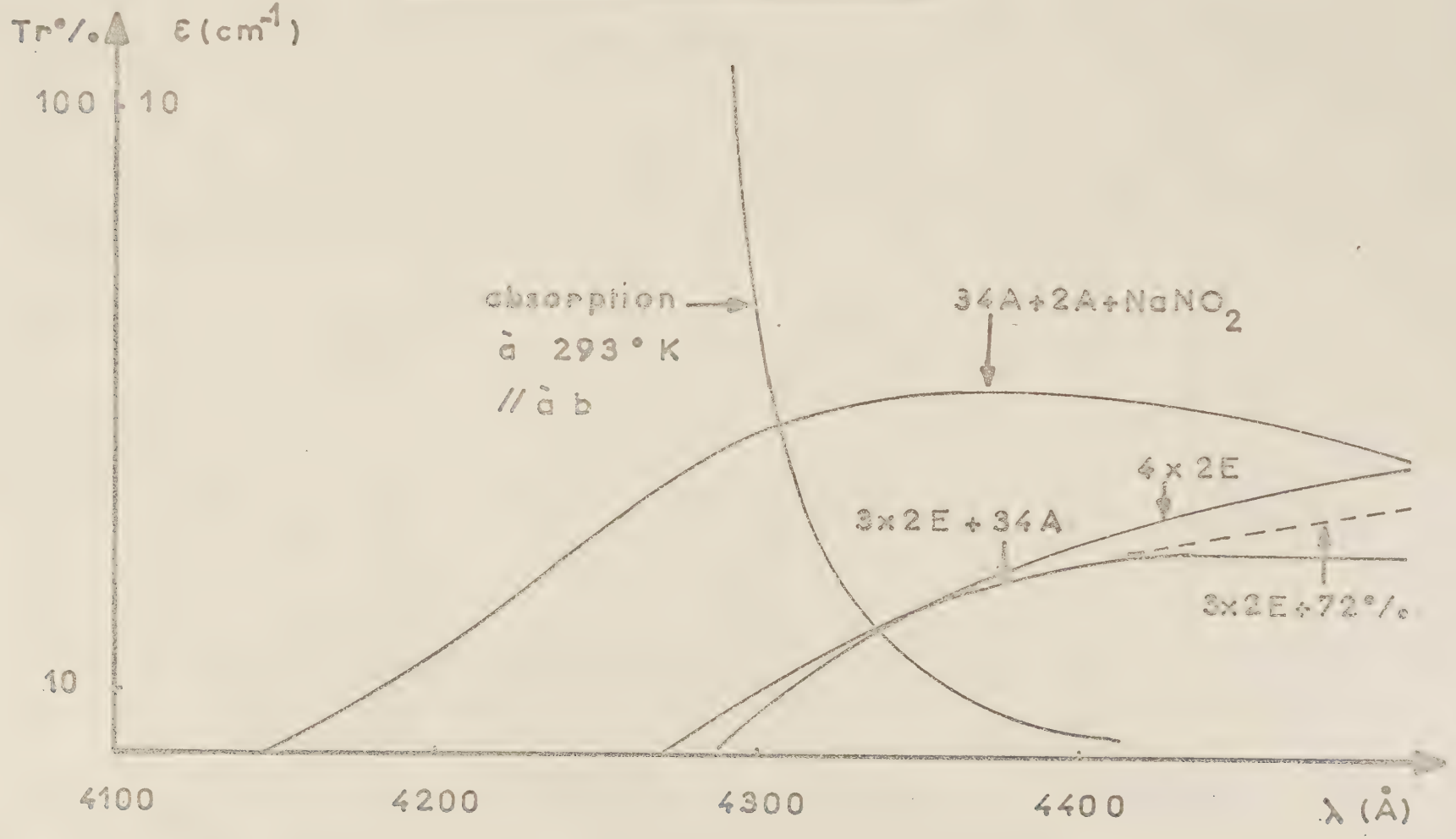


Fig. II,9

TRANSMISSIONS DES FILTRES UTILISES DANS CE TRAVAIL

ET TRANSMISSION DE L'ANTHRACENE A 293°K



de 2 mm, on peut considérer les $\lambda < 4250$ comme totalement absorbées. A l'aide de cette figure et des résultats du § II.3.1, on peut estimer la contribution des différentes longueurs d'onde à la population de singulets. Dans le cas de la combinaison 34 A + 2 A , le nombre total de singulets N_s est à peu près proportionnel à l'aire comprise entre l'axe des λ de la fig. II,9, la courbe $Tr(\lambda)$ aux courtes longueurs d'onde où $\epsilon > 5\ cm^{-1}$, et la courbe $\epsilon(\lambda)Tr(\lambda)$ pour $\epsilon < 5$. Le nombre de singulets N_s ainsi obtenus varie à peu près comme exp (- 0,085 eV/kT), comme le montre la fig. II,10.

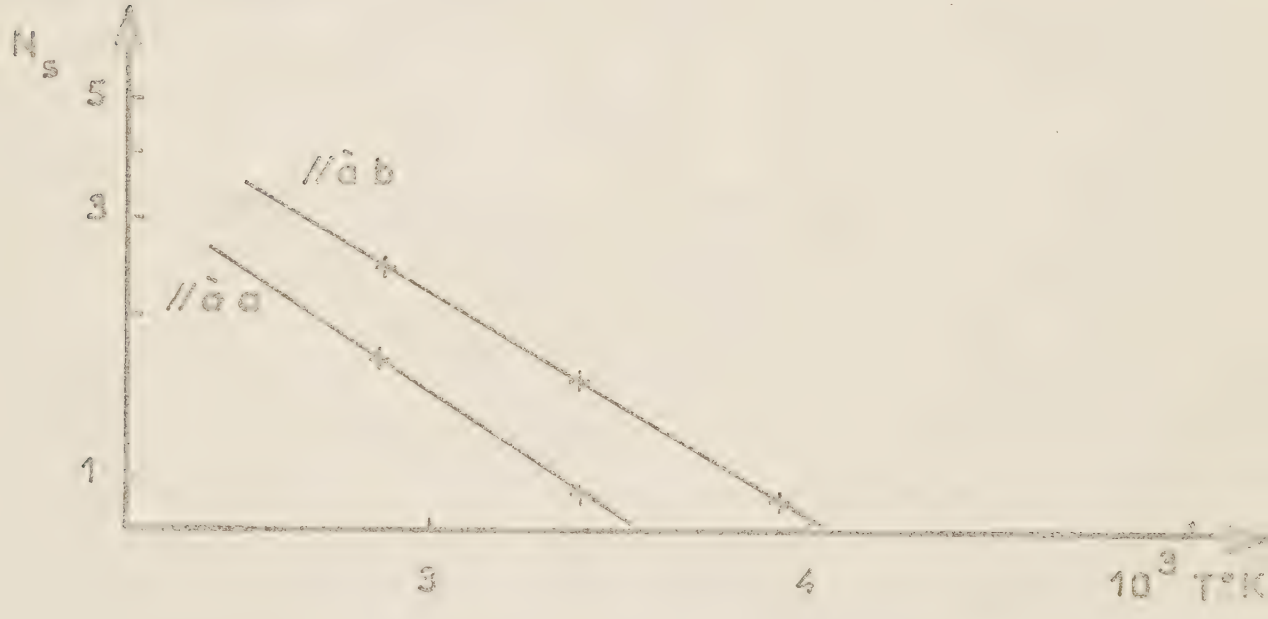
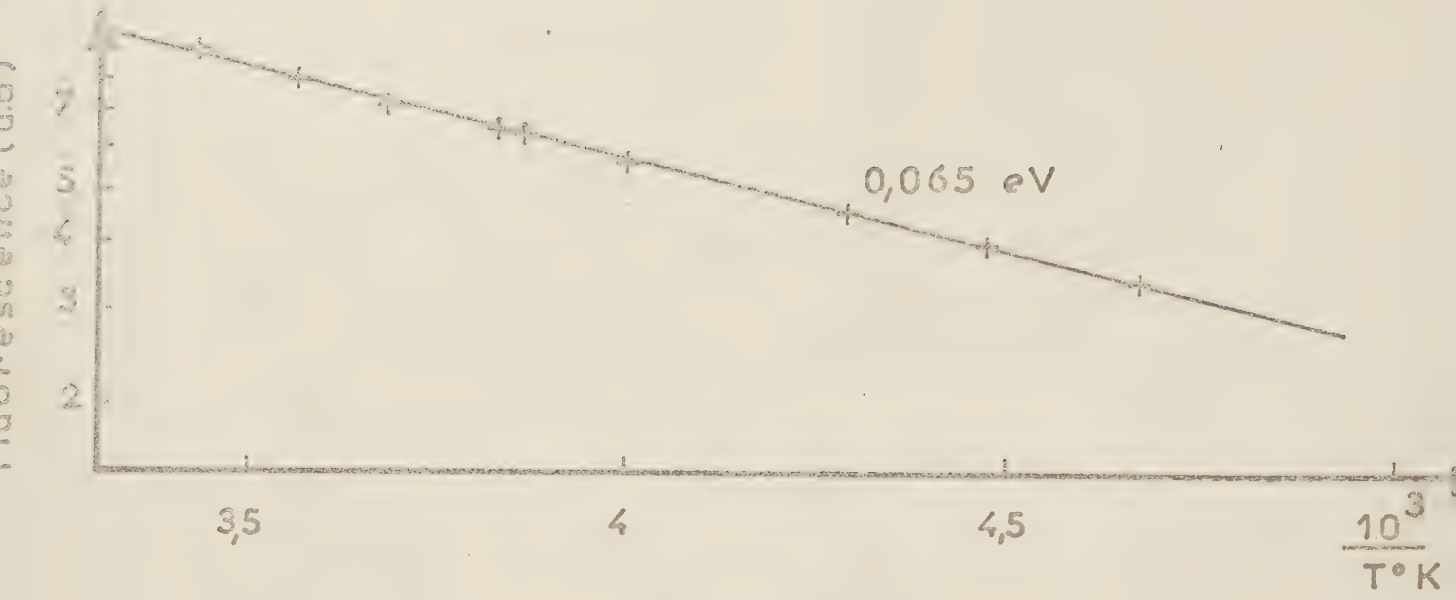


Fig. II,10

Cette loi est confirmée par la mesure de la fluorescence excitée vers 4250 Å, qui varie entre 300 et 210°K comme exp (- 0,065 eV/kT), loi qui résulte de la conjonction de l'absorption ci-dessus avec un faible fond continu d'absorption faiblement variable, par des niveaux localisés (imperfections physiques ?) engendrant des excitons localisés qui sont eux aussi susceptibles d'être photoionisés (fig. II,11). Nous retiendrons donc que dans nos expériences le nombre total de singulets photoionisables varie en exp (- 0,07 ± 0,02 eV/kT).



INTENSITE DE LA FLUORESCENCE EN FONCTION DE T

EXCITATION A 4250 Å. OBSERVATION A 4700

Fig. II,11

Si on veut pouvoir calculer α_{ss}, et déterminer la variation avec la température du processus S-S, il faut calculer la répartition des singulets en volume. Pour cela nous admettons que les flux sont assez faibles pour que les singulets disparaissent exclusivement par fluorescence ; cela signifie $\gamma_{ss}\, n_s \tau_f \ll 1$ ou $n_s < 10^{15}\,cm^{-3}$ nous verrons qu'il en est bien ainsi dans nos expériences.

La combinaison 34 A + 2 A laisse passer un flux $I(\lambda)$ à des longueurs d'ondes supérieures à $\lambda_1 = 4150$ Å et la densité de singulets à l'abscisse x est donnée par

$$n_s(x) = \tau_f \int_{\lambda_1}^{\infty} I(\lambda)\, \epsilon(\lambda) \exp -\epsilon x \, d\lambda \qquad (II,29)$$

En fait, seules comptent les longueurs d'ondes comprises entre 4150 et 4350 Å environ. Dans cette région ϵ suit une règle d'Urbach que nous prendrons sous la forme

$$\epsilon = \epsilon_1 \exp - \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_0} \qquad (II,30)$$

Nous prendrons $I(\lambda)$ sous la forme

$$I(\lambda) = a\lambda - b \qquad I(\lambda_1) = 0 \qquad (II,31)$$

On peut objecter que $I(\lambda) \to \infty$ si $\lambda \to \infty$, ce qui est irréaliste ; mais comme $I(\lambda)$ apparaît toujours sous forme de produit avec $\epsilon(\lambda)$ qui $\to 0$ exponentiellement, la forme choisie pour $I(\lambda)$ n'introduit pas d'erreur dans l'intégrale.

Considérant celle-ci comme une équation en ϵ/ϵ_1, on a

$$\lambda = \lambda_1 - \lambda_0 \log \frac{\epsilon}{\epsilon_1} = \lambda_1 - \lambda_0 \log \xi$$

donc

$$\xi d\lambda = -\lambda_0 d\xi$$

$$n_2(x) = \varepsilon_f \int_1^0 (-a\lambda_0 \log \xi)(-\epsilon_1 \lambda_0 d\xi)(\exp - \xi\epsilon_1 x)$$

$$n_2(x) = -a\lambda_0^2 \epsilon_1 \varepsilon_f \int_0^1 \log \xi \exp(-\xi\epsilon_1 x)\, d\xi \qquad (II,32)$$

et donc

$$n_2(x) = a\lambda_0^2 \varepsilon_f x^{-1} \left[C + \log \epsilon_1 x - Ei(-\epsilon_1 x) \right] \qquad (II,33)$$

où C = 0,5772156649... est la constante d'Euler et

$$-Ei(-x) = \int_x^\infty \alpha^{-1} e^{-\alpha} d\alpha$$ est l'exponentielle intégrale.

or [45] :

$$Ei(-\epsilon_1 x) = C + \log \epsilon_1 x - e^{-\epsilon_1 x} \sum_{n=1}^{\infty} \left(1 + \frac{1}{2} + \cdots + \frac{1}{n}\right) \frac{(\epsilon_1 x)^n}{n!}$$

d'où pour II,33

$$n_s(x) = \alpha \lambda_0^2 \tau_f x^{-1} \exp(-\epsilon_1 x) \sum_{1}^{\infty} \left(1 + \frac{1}{2} + \cdots + \frac{1}{n}\right) \frac{(\epsilon_1 x)^n}{n!} \qquad \text{(II,34)}$$

et donc

$$n_s^2(x) = \alpha^2 \lambda_0^4 \tau_f^2 x^{-2} \exp(-2\epsilon_1 x)\, S_n \qquad \text{(II,35)}$$

$$S_n = \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{p=1}^{n-1} \left(1 + \frac{1}{2} + \cdots + \frac{1}{p}\right)\left(1 + \frac{1}{2} + \cdots + \frac{1}{n-p}\right) \frac{(\epsilon_1 x)^n}{p!\,(n-p)!}$$

Le rendement total du processus S-S dans un cristal d'épaisseur L et de surface 1 cm^2 est

$$\mathcal{R}_{ss} = \alpha_{ss} \int_0^L n_s^2(x)\, dx \qquad \text{(II,36)}$$

C'est une série dont le terme général est :

$$b_{np} = \alpha_{ss} a^2 \lambda_0^4 \tau_s^2 e_1^n \frac{(1 + \cdots + 1/p)(1 + \cdots + 1/(n-p))}{p!(n-p)!} \int_0^L x^{n-2} e^{-2\alpha_1 x} dx \qquad (II,37)$$

or (réf. 48, p 310 par ex.)

$$\int_0^L x^{n-2} e^{-2\alpha_1 x} dx = \frac{(n-2)!}{(2\alpha_1)^{n-1}} - e^{-2\alpha_1 L} \sum_{k=0}^{n-2} \frac{(n-2)!}{k!} \frac{L^k}{(2\alpha_1)^{n-k-1}} \qquad (II,38)$$

Pour obtenir le terme de rang n, B_n, de la série $\mathcal{R}_{ss}$ il faut sommer les termes (II,37) sur p de 1 à n-1. Posons

$$b_n = \sum_1^{n-1} \frac{(1 + \frac{1}{2} + \cdots + \frac{1}{p})(1 + \cdots + \frac{1}{n-p})}{p!(n-p)!}$$

Alors

$$B_n = \alpha_{ss} a^2 \lambda_0^4 \tau_s^2 e_1^n \left[\frac{(n-2)!}{2^{n-1}} b_n\right]\left[1 - e^{-2\alpha_1 L} \sum_0^{n-2} \frac{(2\alpha_1 L)^k}{k!}\right] \qquad (II,39)$$

Le terme général du premier crochet tend assez rapidement vers zéro. En effet

$$b_n < \sum \frac{\log p \cdot \log(n-p)}{p!(n-p)!} < (\log n)^2 \sum \frac{1}{p!(n-p)!}$$

donc

$$\frac{(n-2)!}{2^{n-1}} b_n < \frac{(\log n)^2}{n(n-1)} \sum \frac{n!}{2^{n-1} p!(n-p)!} = \frac{2(\log n)^2}{n(n-1)}$$

qui tend vers zéro comme $\frac{1}{n} \log n$.

Or la somme dans le second crochet est une série exponentielle de exp $2\epsilon_1 L$ tronquée. Comme $2\epsilon_1 L \gg 1$, typiquement $\sim 10^2$, les termes en croissent jusqu'au terme $k \sim 2\epsilon_1 L$ et décroissant très vite ensuite, ce qui signifie que le crochet est = 1 tant que $n-2 \ll 2\epsilon_1 L$ et = 0 ensuite, mais le terme général de la première somme est pour n = 100 borné supérieurement par $(2\ 10^{-4} \log 100) \sim 10^{-3}$. Par conséquent

$$\mathcal{R}_{ss} \simeq \alpha_{ss}\, a^2 \lambda_0^4 \tau_f^2 \epsilon_1 \sum \frac{(n-2)!\, b_n}{2^{n-1}} \qquad (II,40)$$

$$\# 2\alpha_{ss} a^2 \lambda_0^4 \tau_f^2 \epsilon_1$$

La somme étant évidemment indépendante de la température.

ϵ_1 correspond à 4150 Å et varie comme exp - 0,12 eV/kT

λ_0 dépend aussi de T, et en comparant les équations (II,11) et (II,30) on voit que $\lambda_0 \propto T$, variation que l'on peut approximer dans le domaine 250-350°K par la relation

$$\lambda_0^4 \propto \exp - 0.11 eV/kT$$

τ_f croît lentement avec T du fait de la variation de la réabsorption ; a est constant.

Si α_{ss} est supposé constant, on prévoit donc d'après (II,40) :

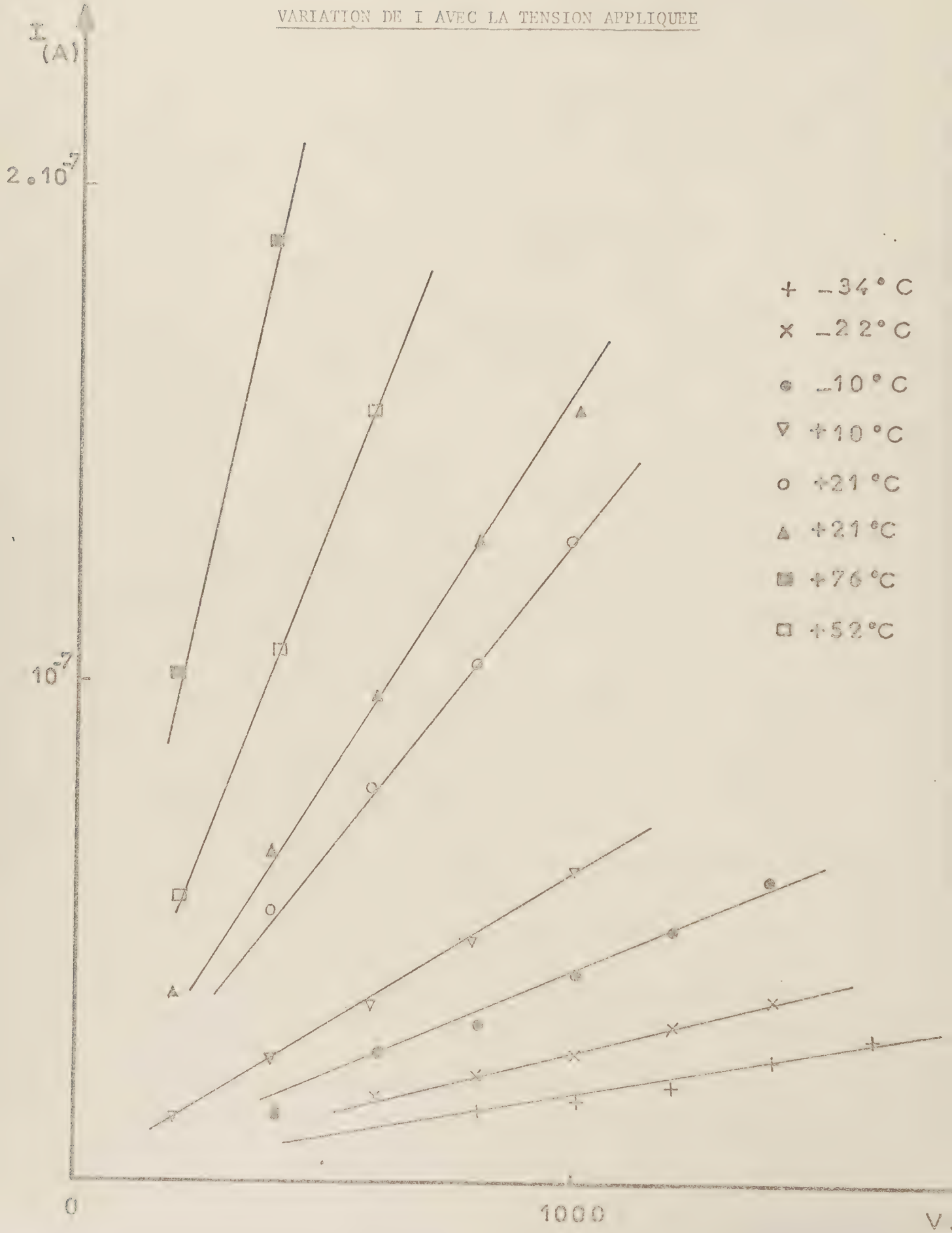
$$\mathcal{R}_{ss} \propto \exp - 0.23\ eV/kT$$

En résumé, la variation prévue avec la température, pour les deux processus, S-S et $S\phi$ est, dans les conditions expérimentales présentes

- pour S-S 0,23 ± 0,02 eV/kT + variation de α_{ss} avec T
- pour $S\phi$ 0,07 ± 0,02 eV/kT + varaition de $\sigma_{s\phi}$ avec T.

Fig. II,12

VARIATION DE I AVEC LA TENSION APPLIQUEE



Comparons maintenant nos résultats à ces prédictions.

Etude des courants et détermination du nombre de charges créées

L'éclair lumineux engendre dans l'échantillon un courant transitoire qui apparaît comme une tension sur une résistance extérieure. La durée et la forme de ce courant dépendent du nombre de paires créées et de la profondeur dans le cristal où elles ont été créées et des temps de transit et de piégeage des deux porteurs. Ces problèmes sont discutés en détails dans le Chapitre I de la 1ère partie de la Thèse de G. DELACOTE (Paris, 1968), à quoi on peut se reporter.

La charge totale recueillie n'est pas égale à la charge créée en raison du piégeage et de la recombinaison. Nous avons donc en général utilisé le courant initial qui est proportionnel à $(\mu^+ + \mu^-)\pi$; comme l'éclair n'a pas une durée de vie complètement négligeable devant les temps de transit, le courant initial a été obtenu par extrapolation à zéro de la forme temporelle du signal.

Comme une fraction importante des singulets est créée près de la face d'entrée, on a un signal intermédiaire entre la forme triangulaire et la forme "carrée" caractéristique des courants obtenus en lumière fortement absorbée.

Nous avons vérifié de trois façons que le courant est dû à un processus biphotonique S-S ou $S\Phi$, et non à l'ionisation des singulets à la surface, ou au dépiégeage, processus monophotoniques.

a) Le nombre de charges créées que l'on déduit du courant est indépendant de la polarité, bien que la forme du signal varie, puisqu'on observe le transit soit des électrons soit des trous, dont les μ et $\tau\rho$ sont différents. Or l'ionisation en surface des singulets, processus extrinsèque, engendre trous et électrons avec des rendements différents.

b) Le nombre de charges créées est indépendant de la tension : $I \propto V$ alors que le rendement en surface varie avec la tension (fig. II,12), et que dans le cas d'un dépiégeage en régime de charge d'espace $I \propto V^2$

comme on le trouve dans d'autres cas (cf. § II.3.5).

c) $I \propto F^2$ où F est le flux lumineux incident (fig. II,13) ce qui prouve que le courant est bien dû à un processus biphotonique.

La vérification expérimentale de ces deux lois $I \propto V$ et $I \propto F^2$ nous montre en outre que la recombinaison bimoléculaire (coulombienne) électron-trou est négligeable ici. Lorsqu'elle joue un rôle, ces lois sont modifiées : lorsque la plupart des charges créées se recombinent au lieu d'être extraites aux électrodes, on retrouve une loi $I \propto F$ lorsque la probabilité de création est $\gg F^2$. Nous sommes donc assurés que la recombinaison ne joue pas de rôle, donc que $(\mathcal{R} n_c)^{-1}$ - où $\mathcal{R}$ est la constante de vitesse de recombinaison et n_c la densité de porteurs - est plus grand que le temps caractéristique de l'expérience typiquement le temps de transit du porteur le plus rapide.

Ces vérifications ont été faites dans toutes les situations expérimentales. Nous étant convaincus que nous observons bien toujours un phénomène biphotonique pur, nous pouvons étudier son rendement.

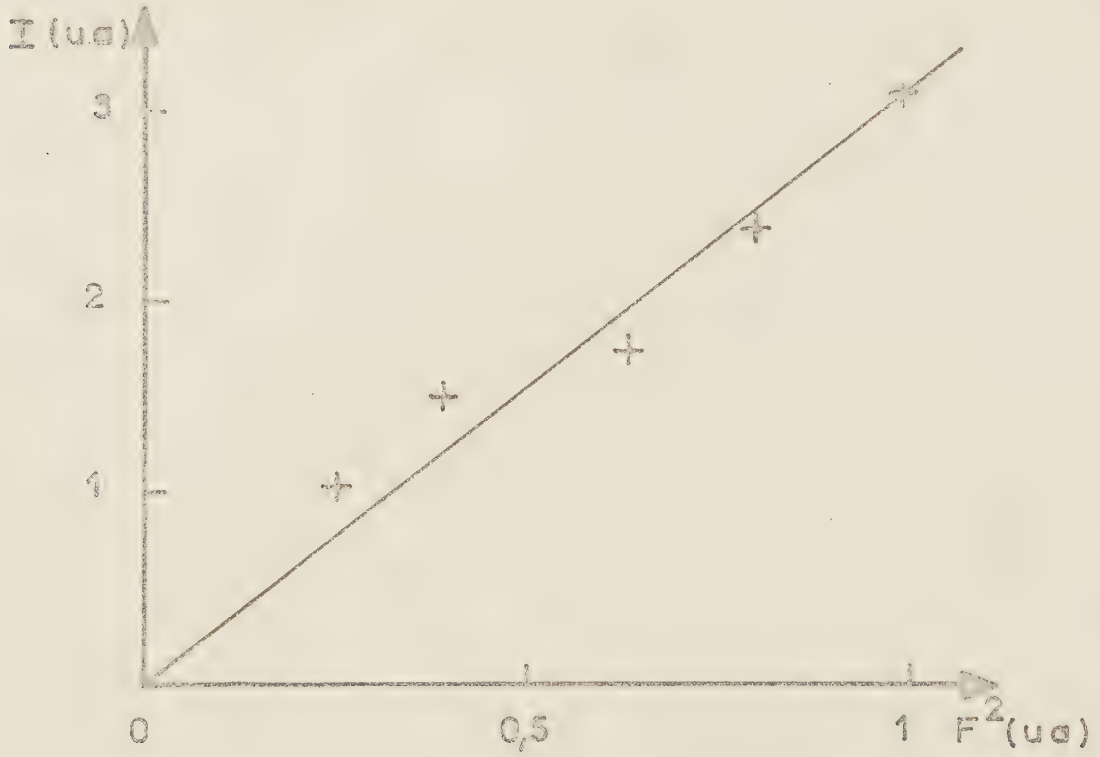
Variation des mobilités des porteurs avec la température

Il faut tenir compte des mobilités pour déduire du courant observé le nombre de paires créées. Ces mesures ont été faites sur un cristal de qualité médiocre, où le piégeage des trous dans un piège peu profond est important, et donc la variation de μ avec T rapide.

Nous avons d'abord étudié $\mu^+(T)$ et $\mu^-(T)$ pour un déplacement des charges perpendiculaire au plan (a,b), à l'aide d'une excitation en lumière fortement absorbée par une lampe BH6 munie d'un verre de Wood, et nous avons obtenu les résultats de la fig. II,14. On voit que μ^+ varie notablement avec T, surtout vers 0°C, et au-dessous, à cause de la présence de pièges peu profonds. Nous n'avons pas cherché à identifier ce piège, situé entre 0,4 et 0,6 eV au-dessus de la bande de valence. Il s'agit probablement de Tétracène, dont on sait qu'il fait un piège à 0,43 eV [46][47] et qui est souvent présent à l'état de trace : il en suffit de $10^{14} cm^{-3}$ soit $2\ 10^{-2}$ ppm pour expliquer nos

Fig. II.13

EXEMPLE DE VARIATION DE I AVEC LE FLUX LUMINEUX INCIDENT F



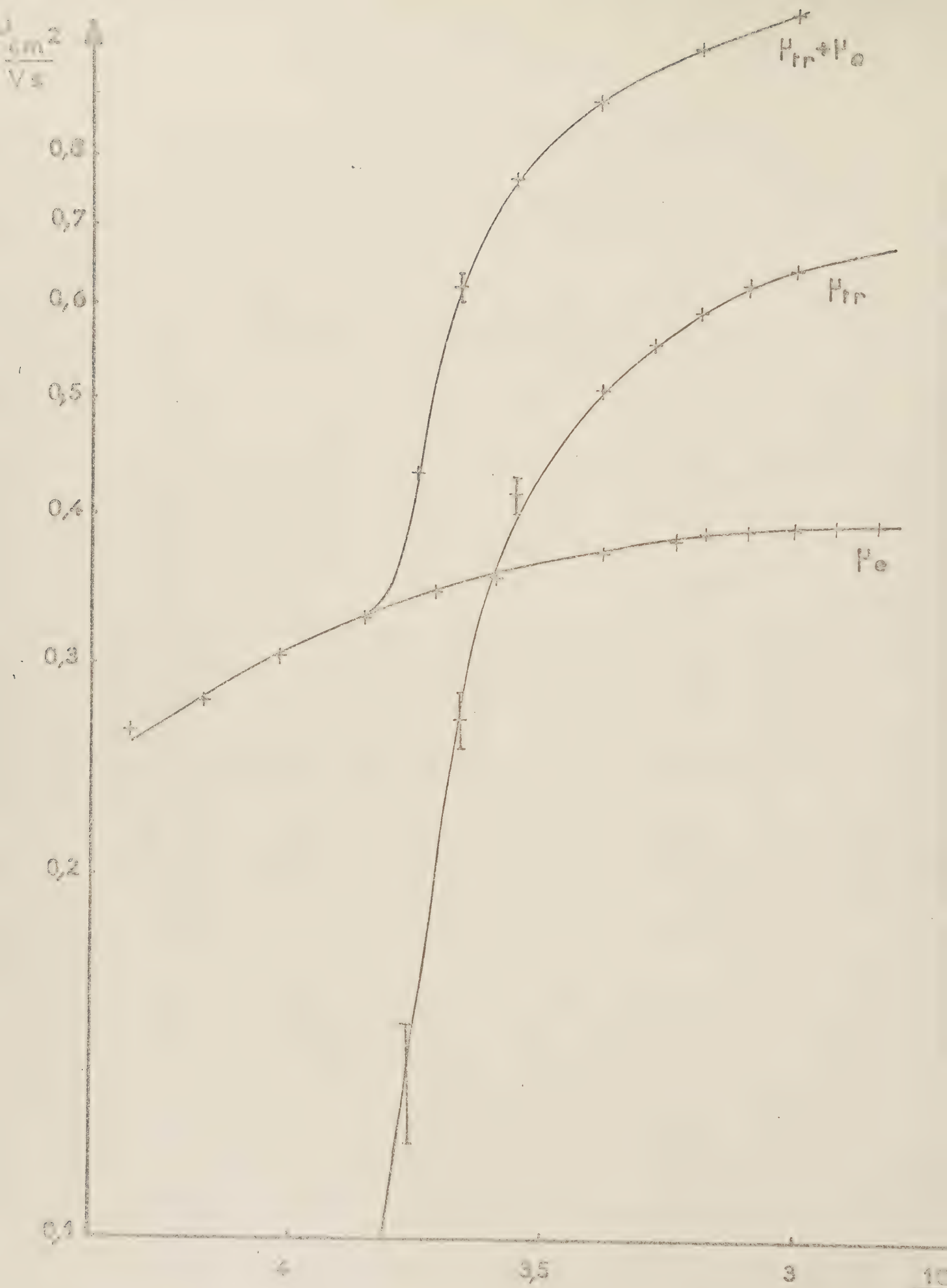


Fig. II,14

VARIATION DES MOBILITES DES PORTEURS AVEC LA TEMPERATURE DANS LES CRISTAUX UTILISES

résultats.

Si μ_0 est la mobilité microscopique en l'absence de piège, et μ^* la mobilité observée, on a

$$\mu^* = \mu_0 \left(1 + \frac{N_t}{N_v} \exp \frac{E_t}{RT}\right)^{-1} \qquad (II,41)$$

N_t est la densité de pièges, E_t leur profondeur, N_v la densité d'états dans la bande de valence. D'où

$$N_t = N_c \frac{\mu_0 - \mu^*}{\mu^*} \exp - \frac{E_t}{RT} \qquad (II,42)$$

avec $N_c = 8\ 10^{21} cm^3$, ou deux fois la densité des molécules [46][48][49].

Si on admet que l'impureté est du Tétracène, on peut calculer le temps d'équilibration des trous entre le piège et la bande de valence $(N_t \sigma_t v)^{-1}$; le produit σv a été déterminé par ailleurs, avec des cristaux intentionnellement dopés d'une quantité connue de Tétracène [44] : $\sigma v \simeq 2\ 10^{-9} cm^{-3} s^{-1}$ d'où $\tau \sim 5\ \mu s$ qui correspond bien à la valeur mesurée directement par nous (fig. II,18, page 42).

Nombre de paires collectées en fonction de T

Nous avons vu que la plupart des singulets sont créés près de l'électrode éclairée ; de ce fait, trous et électrons ne jouent pas des rôles symétriques. L'un des porteurs est rapidement "absorbé" à l'électrode avant, et on voit le transit du second seulement. Pour calculer le nombre de porteurs de ce type créés, il faudra diviser le courant observé par sa mobilité, du moins aux temps longs devant le temps de piégeage ($\sim 10 \mu s$). Pour simplifier le travail, on a en général pris l'électrode avant négative. Ce sont alors les électrons dont on observe le transit, et leur mobilité varie très peu avec la température (fig. II,14), si bien que le courant seul donne déjà une bonne

approximation du nombre de charges créées. Bien entendu, des charges sont aussi créées réellement en volume, si bien que cette façon de faire ne donne que des résultats approchés.

La fig. II,16 montre les résultats de plusieurs séries typiques.: Pour la première série, les points sont les valeurs de I/V ; les croix sont les valeurs corrigées des variations de μ^-. Le nombre d'électrons créés varie comme exp (- 0,26 eV + 0,03/kT) de 260 à 350°K. On voit à basse température l'amorce d'une variation plus lente. Cette énergie correspond à la valeur attendue pour le processus S-S si α_{ss} varie peu avec la température.

De fait, l'énergie d'activation mesurée par BATT, BRAUN et HORNIG[50] dans leurs expériences de photoconduction intrinsèque à 1 photon, pour une énergie comparable à celle mise en jeu dans le processus S-S (6,25 eV) est 0,035 ± 0,005 eV. L'accord est presque trop bon.

La seconde série (croix de Saint-André) de trois mesures seulement est également prise en polarité négative, mais avec un réglage optique différent. On voit plus nettement l'amorce d'une décroissance lente à basse température (les valeurs absolues des courants n'ont pas de signification). Il semble que le volume éclairé dans ce cas ait été plus grand, ce qui diminuait S-S sans affecter $S\Phi$.

La troisième série enfin (cercles) a été prise en polarité positive. On voit que I/μ^+ suit bien la même loi. Mais les courants sont faibles à basse température et les mesures incertaines. On a pu vérifier cependant que, pour un même réglage optique, les rendements en trous et en électrons sont égaux.

Avec un réglage différent, on obtient un courant plus faible mais qui varie moins vite avec T, comme le montre la fig. II,17. Il semble que la zone excitée soit ici encore plus étendue, ce qui favorise $S\Phi$ aux dépends de S-S. On constate alors une variation du courant (polarité négative) qui suit une loi en exp (- 0,075 eV/kT) qui suggère l'existence d'un processus $S\Phi$.

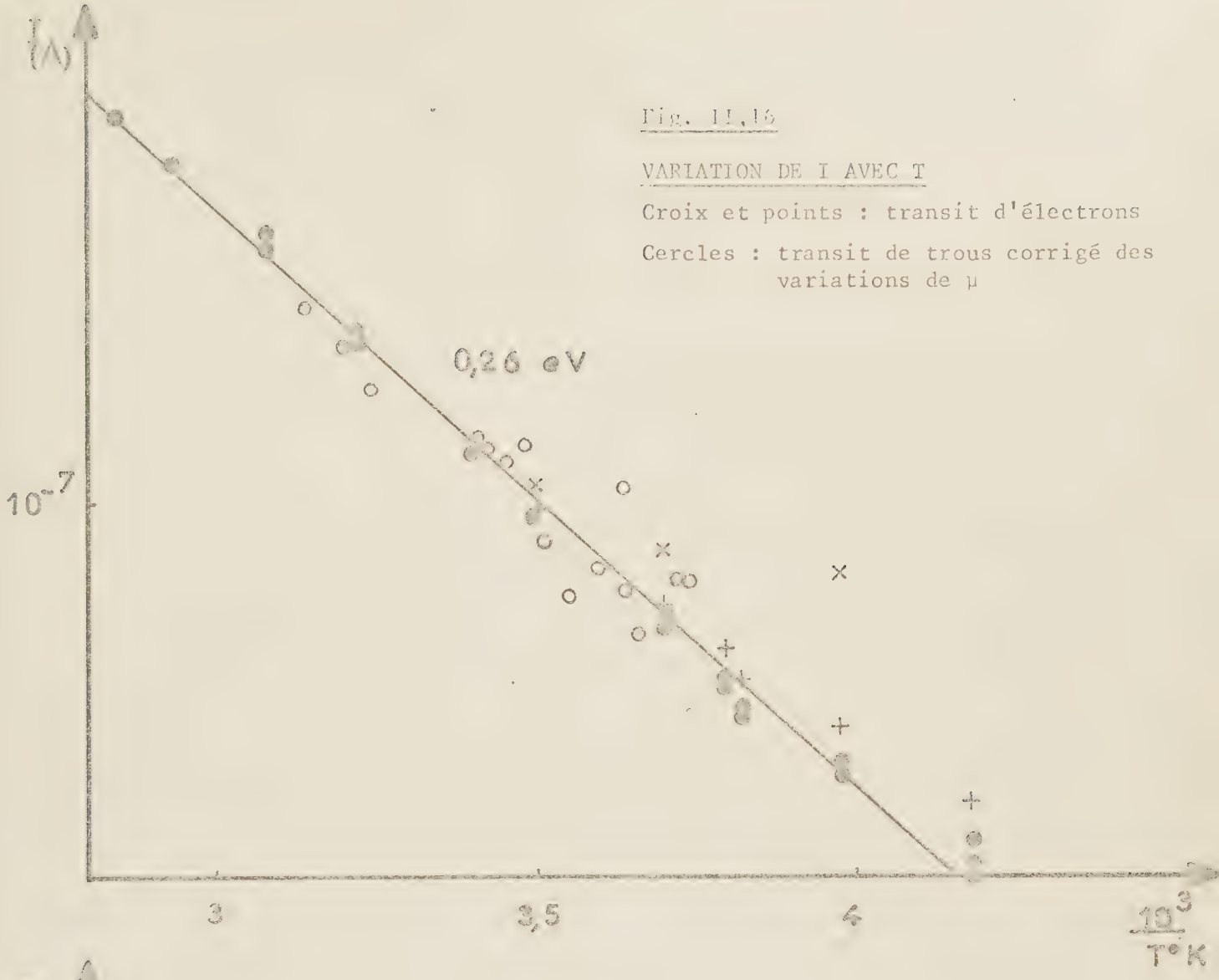


Fig. II,16

VARIATION DE I AVEC T

Croix et points : transit d'électrons

Cercles : transit de trous corrigé des variations de μ

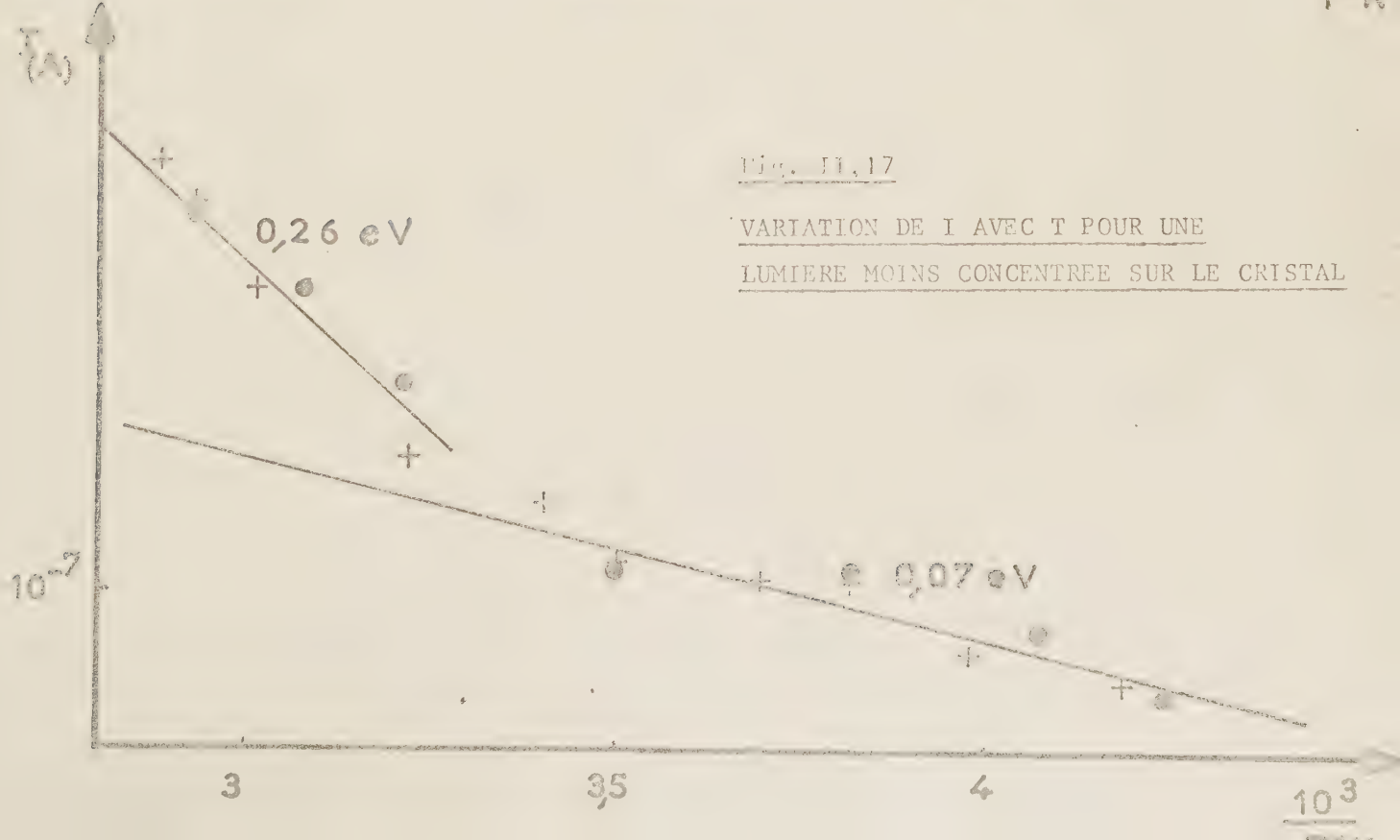


Fig. II,17

VARIATION DE I AVEC T POUR UNE LUMIERE MOINS CONCENTREE SUR LE CRISTAL

Si on admet que ce ralentissement de la variation avec T correspond à l'apparition du processus $S\Phi$, on a donc, dans ces conditions, vers 250°K dans la Fig. II,16, vers 300°K dans la fig. II,17

$$\frac{\alpha_{ss}\epsilon_s\tau_f}{\sigma_{s\Phi}}\frac{F_s}{\Phi_s} \approx 1$$

Utilisant les résultats de II,16, où les flux relatifs ont été mesurés avec plus de soin, $\Phi_s \approx 10 F_s$ et il vient

$$\alpha_{ss}/\sigma_{s\Phi} \simeq 3.10^7 \text{ cm s}^{-1}$$

L'équation (II,40) donne la vitesse de production de charges par le processus S-S, par seconde et par cm^2 de surface de cristal, dans toute l'épaisseur de celui-ci. Si q_0 charges sont créées dans l'impulsion de durée $t_\ell = 1{,}5\ 10^{-5}$s, la surface utile étant $S \sim 0{,}2\ cm^2$, on a

$$\alpha_{ss} \simeq \frac{q_0}{\Sigma a^2 \lambda_0^2 \tau_f^2 \sigma_1 t_\ell S}$$

$a\lambda_0$ est le flux (en $cm^{-2}s^{-1}\text{Å}^{-1}$) à la longueur d'onde $\lambda_1+\lambda_0$ comme le montre l'équation (II,33).

Les valeurs numériques sont :

$q_0 = 1{,}5\ 10^8$ charges	± 10 %
$a\lambda_0 = 10^{17}\ cm^{-2}s^{-1}\text{Å}^{-2}$	± 25 %
$\lambda_0 = 55$ Å	± 10 %
$\sigma_1 = 150\ cm^{-1}$	± 10 %
$t_\ell = 1{,}5\ 10^{-5}$s	
$S = 0{,}2\ cm^2$	± 30 %

D'où on tire

$\alpha_{ss} = 7\ 10^{-12}\ cm^3 s^{-1}$ à un facteur 2 près. Et par conséquent :

$\overline{\sigma_{s\phi}} \leq 2.10^{-19}$ cm^2

S'agissant d'une section efficace moyenne pour tous les photons $4150 < \lambda < 7000$ Å.

Ces résultats seront comparés à ceux de la littérature au § II.3.6. Revenant aux résultats du § II.3.3, nous voyons que les deux processus ont sous doute joué de façon comparable dans ces expériences, comme dans celles de SILVER[4], et que la variation avec la température observée résultait d'un compromis entre deux variations très voisines.

En conclusion, nos résultats démontrent l'existence du processus S-S en lumière faiblement absorbée. Sachant que la constante d'interaction totale est $\gamma_{ss} = 3 \pm 2\ 10^{-8}$ cm^{3}s^{-1}, le rendement d'ionisation est $\alpha_{ss}/\gamma_{ss} = 2\ 10^{-4}$, avec un écart possible d'un facteur 3 autour de cette valeur. Ce rendement est très proche de celui trouve en [50] pour l'ionisation par un photon de 6,25 eV : $2,5 \pm 0,5\ 10^{-4}$. Ceci est un argument de plus pour considérer que l'ionisation se fait dans les deux cas par un processus comparable.

II.3.5. Lumière très faiblement absorbée : $4300 \lesssim \lambda$. Dépiégeage des trous par les excitons singulets et les photons

La conductivité engendrée dans nos expériences par des photons de $\lambda > 4280$ Å est due, non à la création de porteurs, mais à leur dépiégeage. L'étude de ce dernier phénomène fait l'objet d'une publication [51] dont nous allons reprendre les points principaux et discuter quelques implications des résultats obtenus.

Avec les combinaisons à base de filtres 3 x 2E qui ne laissent passer que des longueurs d'onde très faiblement absorbées, les courants sont plus faibles qu'avec 34 A + 2 A , mais semblent avoir moins décru que le nombre de singulets créés un facteur 5 au lieu d'un facteur > 20. Ceci suggère déjà que les courants ne soient plus dus à un processus $s\phi$.

Le courant peut être dû au dépiégeage des trous par un singulet (processus SH), un triplet (TH) ou directement un photon (ΦH). Pour trancher, nous étudierons la variation du courant avec T et avec la composition spectrale de la lumière incidente.

En effet, si on étudie la variation de I avec V, on trouve $I \propto V^2$, sauf aux hautes températures et pour les tensions élevées où la variation est moins rapide. Mais alors la durée de flash t_ℓ et le temps de transit des trous sont comparables, et la sortie des porteurs à l'électrode pendant le flash diminue le courant maximum. Comme I est très inférieur au courant limité par la charge d'espace, qui donnerait une loi $I \propto V^2$, on soupçonne que les porteurs mobiles sont en fait dépiégés en volume. En effet, la quantité de charges piégées en volume, donc le nombre de charges dépiégées à flux lumineux constant, sont en régime de charge d'espace $\propto V$. Et on n'a pas de raison de penser que le dépiégeage d'une charge soit un processus qui dépende beaucoup de la tension.

Encore faut-il qu'une charge d'espace piégée soit présente dans le cristal avant éclairement. Or c'est le cas : les électrodes sont des plaques de verre recouvertes d'une couche mince transparente de SnO_2, pressées sur le cristal, et on a découvert que ces électrodes sont de bons injecteurs de trous dans l'Anthracène [52]. En fait, le courant maximum qu'une telle électrode peut injecter est très supérieur aux courants de charge d'espace dans nos conditions expérimentales.

Pour déduire des transitions de courant le nombre de charges dépiégées, il faut tenir compte correctement des propriétés de transport des porteurs et de leur variation avec la température. Nous en avons déjà parlé au paragraphe précédent. Mais ici le dépiégeage se faisant de façon relativement homogène dans tout le volume, on doit tenir compte toujours des propriétés des deux porteurs. Nous allons donc analyser le comportement des trous aux temps courts, et montrer que, pourvu qu'on considère le courant environ 10-20 μs après le début du flash, la température n'a qu'une faible influence. Il n'en est pas ainsi aux temps longs.

La fig. II,18 montre un signal de transit de trous en lumière fortement absorbée.

20 µs /cm
En traits pleins : courant
En pointillés : lumière incidente

Fig. II,18

On constate un temps de piégeage de 5 à 10 µs , en accord avec la valeur calculée. La décroissance lente après ~ 40 µs correspond au remplissage progressif d'un piège profond ($\tau_p \sim 100$ µs) au cours du transit ralenti par le piégeage et le dépiégeage répétés des trous dans les pièges peu profonds.

Le courant d'obscurité à 300°K est très faible, alors que le temps de séjour des trous dans les pièges à 0,4 eV (Tétracène) est de quelques microsecondes, ce qui montre que le niveau de Fermi est très au-dessus de ce niveau.

Pour analyser le courant obtenu par éclairement éclair, nous allons donc adopter le modèle simplifié suivant :

2 niveaux piégés sont en communication avec la bande de valence.

Le plus profond contient à t = 0 (début de l'éclairement) une densité n_p de trous piégés, qui forment une charge d'espace positive injectée à l'électrode. Le moins profond (à 0,4 eV) et la bande de valence sont vides.

Pendant l'éclairement, on suppose que le nombre de trous qui quittent le piège profond est assez faible pour qu'on puisse considérer que la densité de trous piégés y reste égale à n_p . Comme la durée de l'éclairement est beaucoup plus brève que le temps de piégeage correspondant, on néglige le repiégeage dans ces pièges. Si K est la vitesse d'ionisation (quel qu'en soit le processus) $Kn_o t$ porteurs ont au temps t quitté les pièges profonds ; ils se répartissent entre la bande de valence, où leur densité est n_c, et le Tétracène où leur densité est n_t. Ces deux derniers niveaux sont connectés par un piégeage, de temps caractéristique τ_p , et un dépiégeage thermique de temps caractéristique τ_c tels que

$$0 = \frac{\tau_p}{\tau_c} = \frac{N_v}{N_p} e^{-\frac{E}{kT}} \qquad (II,43)$$

Notre hypothèse $n_t \ll n_p$ nous permet de négliger le dépiégeage optique du piège à 0,4 eV qui ne contribue pas au repeuplement de la bande de valence. Les équations sont donc

$$\frac{dn_c}{dt} = Kn_o + \frac{n_p}{\tau_r} - \frac{n_c}{\tau_p}$$

$$\frac{d(n_c + n_p)}{dt} = Kn_o \qquad (II,44)$$

d'où avec la condition initiale $n_c(o) = n_t(o) = 0$

$$\frac{dn_c}{dt} = Kn_o\left(1 + \frac{t}{\tau_r}\right) - \frac{n_c}{\tau} \qquad (II,45)$$

avec $\tau^{-1} = \tau_p^{-1} + \tau_\pi^{-1}$

dont la solution est

$$n_c = K n_0 \tau \left[\frac{t}{\tau_\pi} + \left(1 - \frac{\tau}{\tau_\pi}\right)\left(1 - \exp - \frac{t}{\tau}\right) \right] \qquad (II,46)$$

ou encore

$$n_c = \frac{K n_0}{1+\theta} \left[\theta t + \frac{\tau_p}{1+\theta} \left(1 - \exp - \frac{t(1+\theta)}{\tau_p} \right) \right]$$

$I = n_c e E \mu$ où μ est la mobilité microscopique - non modulée par le piégeage peu profond - est évidemment maximum avec n_c, et si on exprime n_c en fonction de μ et μ^* la mobilité macroscopique apparente telle que $\mu^* = \mu\theta/1+\theta$

on a

$$I = e E K n_0 \tau_p \left\{ \frac{t}{\tau_p} \mu^* + \frac{(\mu - \mu^*)}{\mu} \left[1 - \exp - \frac{t\mu}{\tau_p(\mu+\mu^*)} \right] \right\} \qquad (II,47)$$

Si $T \longrightarrow +\infty$ $\quad \tau_\pi \longrightarrow 0$ $\quad n_c \longrightarrow K n_0 t$

Si $T \longrightarrow 0$ $\quad \tau_\pi \longrightarrow +\infty$ $\quad n_c \longrightarrow K n_0 \tau_p \left\{ 1 - \exp - \frac{t}{\tau_p} \right\} \not\simeq K n_0$

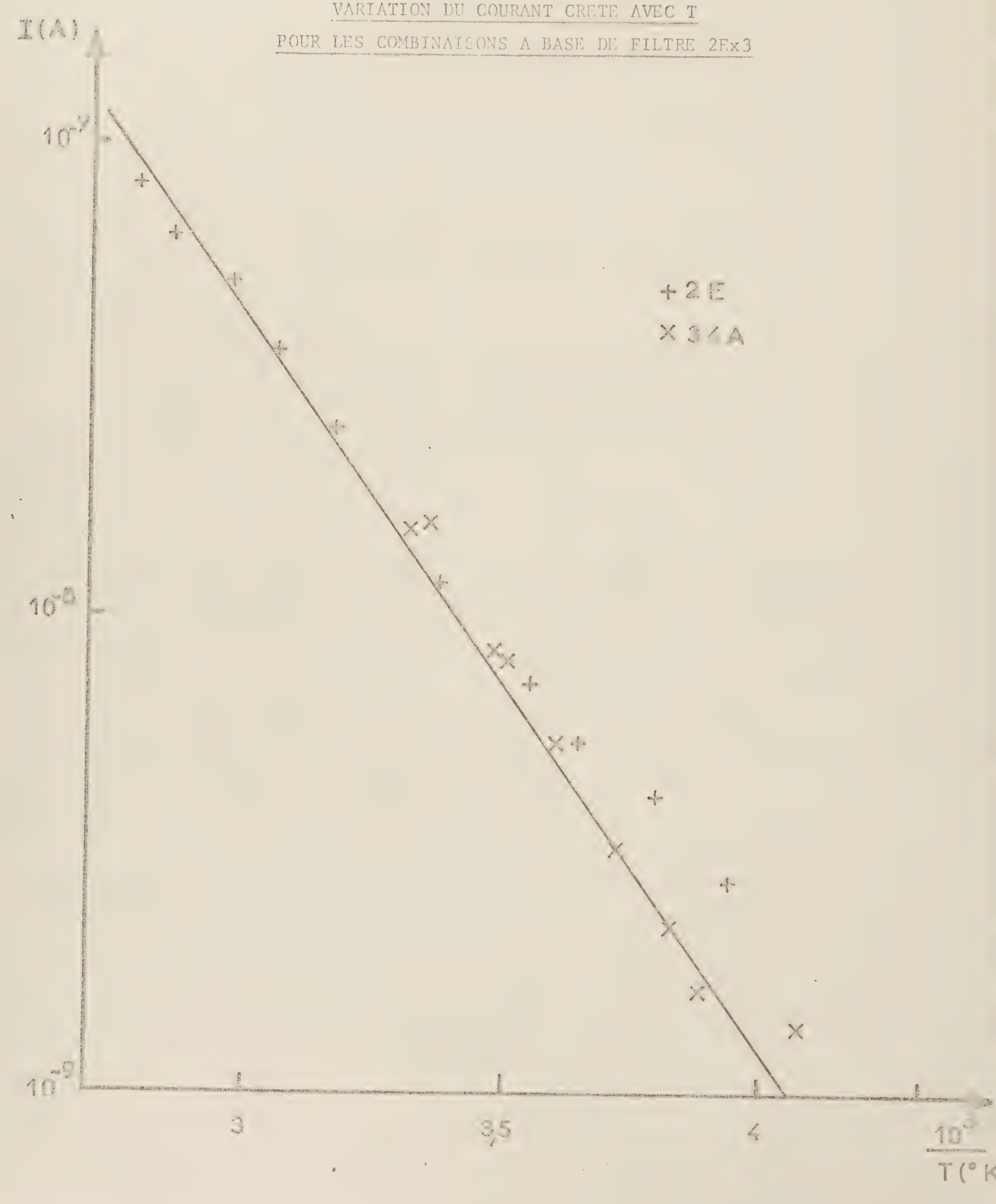
résultat prévisible.

Comme $t_e \leq 2\tau_p$ on voit que le courant maximum instantané est peu sensible aux variations des propriétés de transport des trous avec la température. Les valeurs mesurées de I n'exigeraient qu'une correction d'un facteur 2 environ, que nous ne ferons pas, car cette erreur n'est guère supérieure aux autres incertitudes de l'expérience, et nous ne connaissons pas τ_p et ses variations éventuelles avec la température avec assez de précision.

Fig. II,19

VARIATION DU COURANT CRETE AVEC T

POUR LES COMBINAISONS A BASE DE FILTRE 2Ex3



Variation de I avec T

On trouve que, de 260 à 370°K environ

$$I \propto \exp -(0.30 \pm 0.02\ eV/kT) \qquad \text{(fig. II,19)}$$

Au-dessous de 260°K, la variation est beaucoup moins prononcée, et on tend vers une énergie d'activation inférieure à 0,1 eV. D'après la discussion précédente, cette variation est pour l'essentiel due à la variation de la probabilité de dépiégeage. Ceci permet d'exclure le processus ΦH au-dessus de 260°K, car on ne voit aucun mécanisme par lequel $\sigma_{\Phi H}$ pourrait varier notablement avec T. En effet, le centre laissé vide par le dépiégeage est neutre et donc le repiégeage n'est pas augmenté par des forces coulombiennes comme dans le cas de la recombinaison initiale. Par ailleurs, une variation rapide de $\sigma_{\Phi H}$ impliquerait une situation analogue à celle qui conduit à la règle d'Urbach, mais ici l'absorption par le trou piégé se fait sur la totalité d'une transition, dont la force d'oscillateur varie peu avec la température.

Les considérations du § II.3.2 peuvent être transposées ici. Les équations (II,12) et (II,14) restant valables, on peut écrire les rapports des probabilités de dépiégeage par S ou T

$$\frac{\mathcal{R}_{TH}}{\mathcal{R}_{SH}} = \frac{1}{2} k_{ST} t_e \frac{\alpha_{TH}}{\alpha_{SH}} \qquad (II,48)$$

avec dans notre cas $\frac{1}{2} k_{ST} t_e \sim 5$

$\alpha_{TH} \simeq 10^{-11}\ cm^3 s^{-1}$ est maintenant connu [53], on peut donc calculer le nombre de charges libres que le processus TH peut engendrer dans nos conditions : une expérience typique engendre à 300°K $6\ 10^{10}\ cm^{-3}$ singulets, $\lesssim 3\ 10^{11}\ cm^{-3}$ triplets, $n_c = 2\ 10^{8}\ cm^{-3}$ charges libres dans un cristal de 3 mm d'épaisseur sous 1000 V qui contient $5\ 10^{10}\ cm^{-3}$ charges piégées. Or le processus TH n'engendre que $\sim 3\ 10^{6}$ charges libres, il peut donc être rejeté. D'ailleurs, σ_{TF} varie en

$$n_T \propto \exp -0.36\,eV/kT$$

par suite de la variation en température de ℓ_{sT} (37), donc plus rapidement que n_c, raison supplémentaire pour ne pas retenir ce processus.

L'interaction SH en revanche permet bien d'expliquer la variation de I avec T, qui est très proche de celle de n_s. En effet, avec les combinaisons de filtres utilisées dans ce travail, qui sont basées sur 3 filtres Wratten 2E, les longueurs d'onde dominantes sont 4290-4340 Å (fig. II,9). A 4320 Å, $\mathcal{G}$ varie à peu près en exp (- 0,25 eV/kT), et il en est de même de la densité de singulets libres. Si on tient compte de la correction à apporter du fait que $t_\ell \simeq 2\tau_p$, les deux énergies d'activation sont encore plus proches. De l'équation

$$n_c(SH) = \alpha_{SH}\, n_s\, n_p\, \tau_p \qquad (II,49)$$

on déduit une valeur de α_{SH} un peu inférieure à $10^{-8}\,cm^3\,s^{-1}$.

On n'explique pas ainsi la variation du courant à basse température. L'effet sur I d'une modification du spectre de la lumière excitatrice, va nous apporter des preuves supplémentaires de l'attribution du courant à 300°K à SH, et permettre d'identifier le courant à basse température.

Effet sur I d'une variation du spectre d'excitation

On observe les propriétés suivantes :

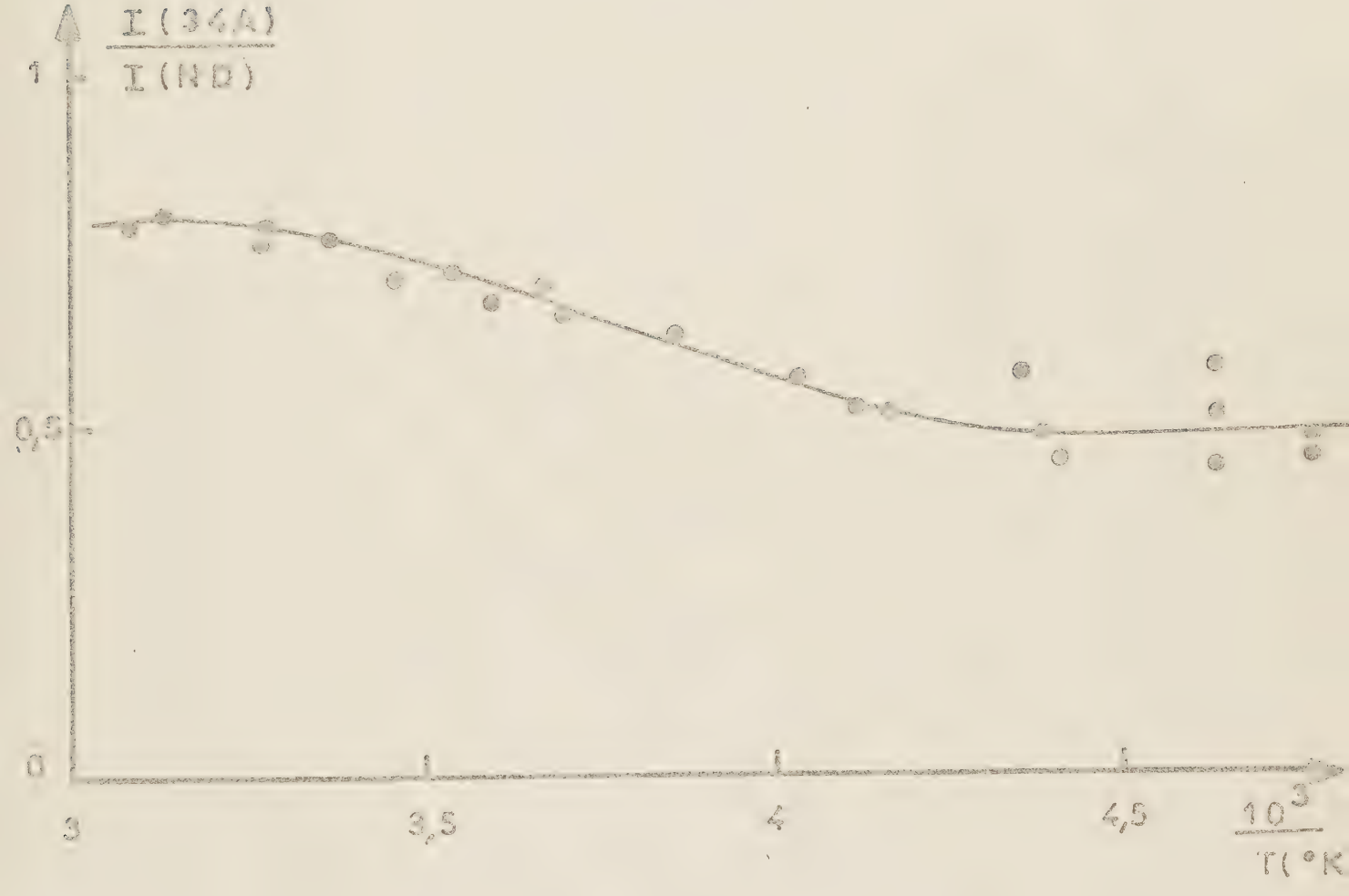
1. $I(1\times 2E) = 1.3\, I(3\times 2E + N.D\ 50\%) = 2,1\, I(4\times 3M)$ à 300°K

2. $\dfrac{I\,(3\times 2E + 34A)}{I\,(3\times 2E + N.D)} = 0.4$ à 300°K

Lorsque T décroît, ce rapport décroît également et tend vers 0,4 à basse température (fig. II,20). Simultanément, l'énergie d'activation décroît et semble tendre vers 0.

Fig. II,30

VARIATION DU RAPPORT DES COURANTS AVEC FILTRES 34 A ET ND EN FONCTION DE LA TEMPERATURE



RAPPORTS DES TRANSMISSIONS DES DIFFERENTS FILTRES

VERS 4250 - 4750 Å

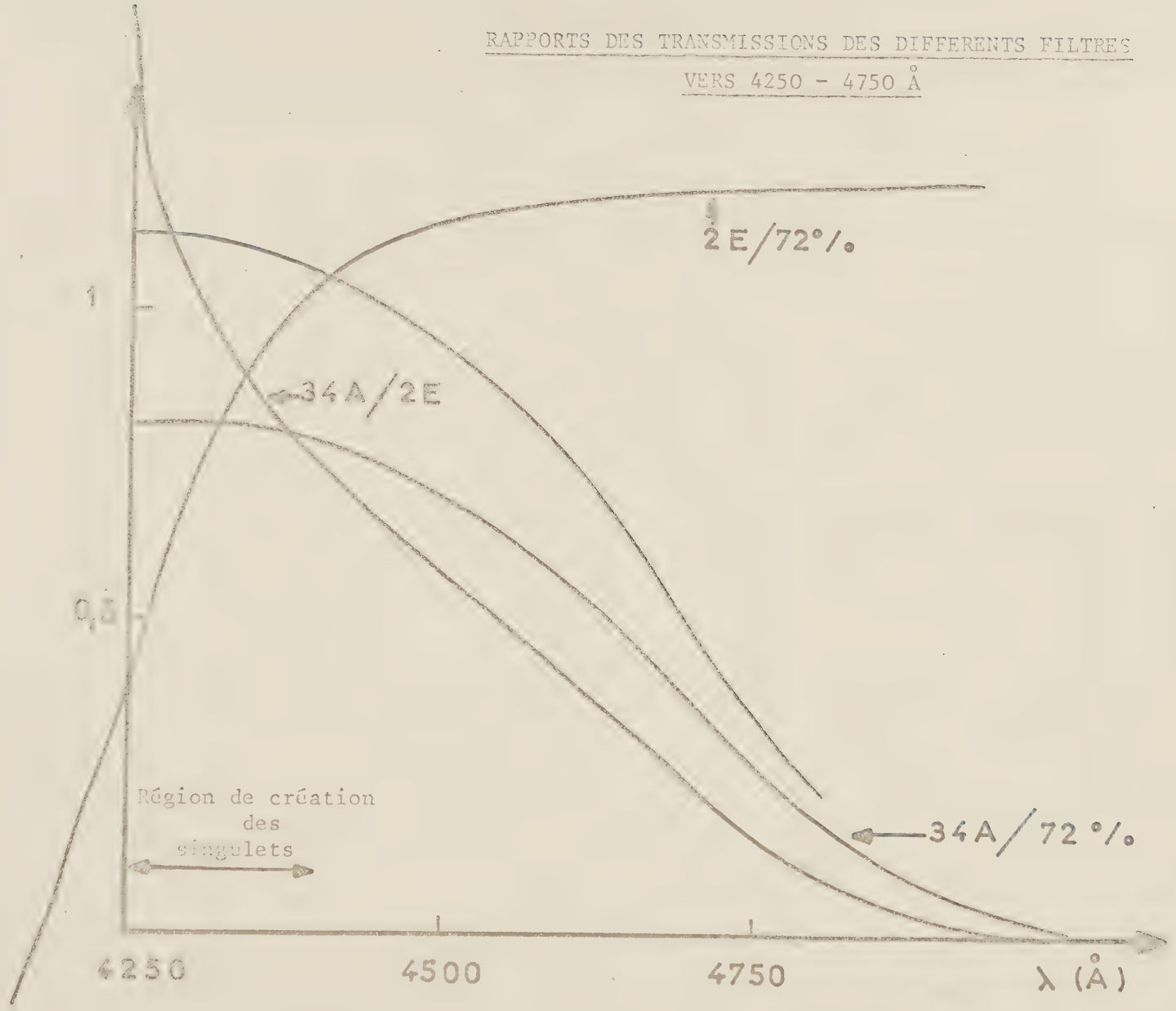


Fig. III,11

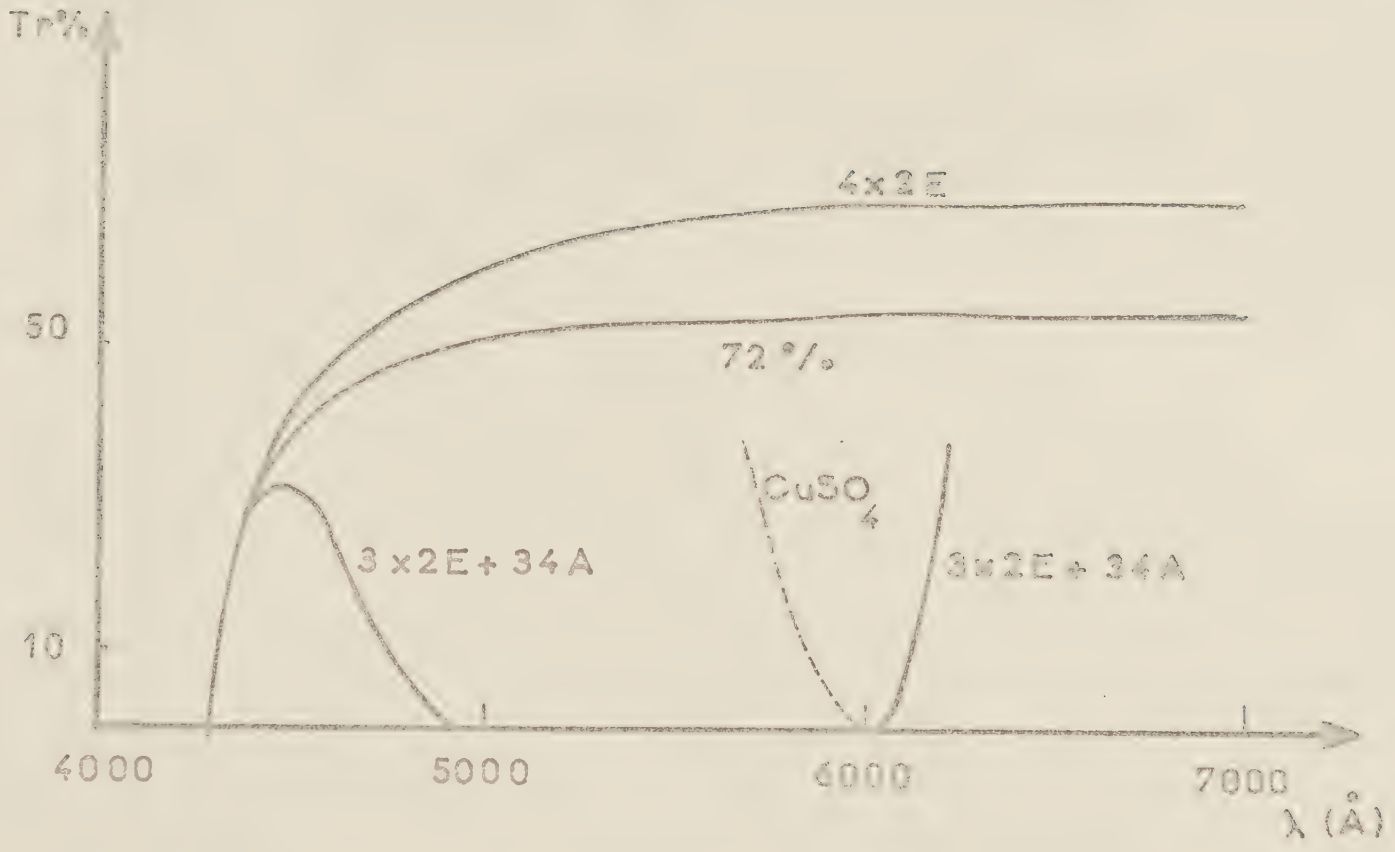


Fig. II,22

TRANSMISSIONS DES FILTRES 4000-7000 Å

3. Si on insère sur le parcours du faisceau une cuve de 1 cm d'épaisseur, le courant ne varie pas de plus de 10 % lorsqu'elle contient de l'eau ou une solution saturée de $CuSO_4$.

L'observation 1 est bien en accord avec l'attribution de I à SH. En effet, à la longueur d'onde dominante voisine de 4300 Å, la transition d'un filtre 2E est 50 %. De même, vers ces longueurs d'onde le rapport des transmissions de 34 A et ND 82 % est voisin de 0,8 (fig. II,21). Enfin, il est normal que $CuSO_4$, qui absorbe les $\lambda > 5500$ Å (fig. II,22) soit sans effet.

Il est tentant d'attribuer le courant à basse T au processus $H\phi$. On peut objecter que l'absorption réelle totale du cristal ne suit plus la règle d'Urbach à basse température car les imperfections et les impuretés créent un fond continu d'absorption peu variable avec la température et pour lequel $\epsilon \gtrsim 0{,}1\ cm^{-1}$. Mais une telle absorption engendre un singulet piégé alors que pour interagir avec un trou, l'exciton doit être mobile et diffuser jusqu'à lui (si l'absorption se fait sur ou immédiatement à côté d'un trou piégé, on peut dire alors qu'il s'agit du processus direct $H\phi$). L'énergie de liaison de ce singulet est au moins 0,3 eV et comme sa durée de vie est $\sim 10^{-8}$ s la probabilité de dépiégeage est faible et varie exponentiellement avec la température, si bien que même ce processus ne peut expliquer la variation de I avec T.

Nous sommes donc conduits à attribuer le courant indépendant de T (mais toujours $\propto V^2$ et $\propto F$!) que nous observons à basse température au processus $H\phi$. L'observation n°3 ci-dessus signifie dans ces conditions que les $\lambda > 5500$ Å sont beaucoup (5 à 10 fois) moins efficaces pour le dépiégeage des trous que les longueurs d'onde plus courtes. Si alors on compare les flux transmis par $(3 \times 2E + 34\ A)$ et $(3 \times 2E + 0{,}82)$ à ces longueurs d'onde actives, on les trouve dans le rapport 0,4 en accord avec l'observation 2. On peut calculer une section efficace "moyenne" $\overline{\sigma_{\phi H}}$ pour $4300 < \lambda < 5500$ Å en écrivant qu'à 260°K

$$\alpha_{SH}\, n_h = \overline{\sigma_{\phi H}}\, \phi$$

Le flux ϕ étant environ 5 fois le flux capable de créer des singulets, il vient

$$\overline{\sigma_{\phi N}} \simeq 5.10^{-18}\ cm^2$$

Comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par ailleurs

L'interaction de porteurs piégés, électrons et trous, avec des excitons ou des photons, a été étudiée par ailleurs dans un certain nombre de cas. On peut considérer cette interaction de deux points de vue : soit par son effet sur l'exciton - désactivation - ou le photon - absorption -, et nous appellerons γ_{xy} les constantes de vitesse correspondantes ; ou bien par la conductivité qui résulte du dépiégeage, et en déduire une constante de vitesse α_{xy}.

$\gamma_{xy} = \alpha_{xy}$ seulement si toute extinction (ou absorption) entraîne un dépiégeage. Il faut donc d'une part que les processus de dissipation directe soient négligeables et qu'aucun repiégeage n'ait lieu, ce qui peut être faux si le porteur est piégé dans une région très distordue du cristal. Au contraire, si le porteur est piégé sur un centre qui annihilerait l'exciton, ou absorberait le photon même à l'état neutre, on mesurera $\alpha_{xy} > \gamma_{xy}$.

Dépiégeage par les triplets

C'est le cas le mieux connu, car le plus simple à étudier : il suffit en effet de mesurer l'effet d'une population de trous ou d'électrons piégés sur la durée de vie du triplet en observant la fluorescence retardée. Comme le porteur ne peut être dépiégé que si le triplet lui cède son énergie, bien que cela ne soit pas une condition suffisante, on obtient ainsi une limite supérieure de l'efficacité du dépiégeage. On trouve ainsi

pour les trous piégés $\alpha_{TH} \simeq \gamma_{TH} \simeq 10^{-11}\ cm^3 s^{-1}$ (53)

pour les électrons piégés $\alpha_{TE} = 3{,}2\ 10^{-11}\ cm^3 s^{-1}$ (54)

Toutes ces valeurs sont très proches de la constante d'annihilation bimoléculaire triplet-triplet $\gamma_{TT} = 3\ 10^{-11}\ cm^3 s^{-1}$ (31).

Dépiégeage par les photons

C'est aussi une expérience simple dans son principe, au moins pour les longueurs d'onde incapables de créer des singulets. On peut éliminer l'effet des triplets car leur longue durée de vie fait que la cinétique de dépiégeage par les triplets est lente, alors qu'elle est instantanée pour les photons.

Pour le dépiégeage des électrons, VEISZ et al [54] ont trouvé

$\sigma_{e\phi} \sim 2\ 10^{-18}\ cm^2$ de 1,2 à 2,2 eV

$\sigma_{e\phi}$ croît ensuite jusqu'à $10^{-17}\ cm^2$ vers 2,7 eV. Ces résultats sont très comparables à la valeur $\sigma_{h\phi}$ trouvée ci-dessus.

Dépiégeage par les singulets

Les résultats de la littérature sont ici en net désaccord. WAKAYAMA et WILLIAMS [55] ont étudié l'extinction de la fluorescence retardée en présence de courant, dans des conditions où l'interaction entre porteurs et triplets est négligeable (éclairement rouge très intense), et déduisent de leurs résultats $\gamma_{SE} \neq \gamma_{SH} \sim 5\ 10^{-5} cm^3 s^{-1}$. POPE et al [56] ont étudié la modulation par un champ électrique de la fluorescence excitée par une lumière fortement absorbée (3650 Å) au voisinage d'une électrode d'or et en déduisent $\alpha_{SH} \sim 8\ 10^{-10} cm^3 s^{-1}$, valeurs à comparer à la constante d'annihilation bimoléculaire des singulets $\gamma_{SS} \sim 3\ 10^{-8} cm^3 s^{-1}$ (28)(29)(30). Dans le cas de POPE, la faible valeur de α_{SH} - relativement à la nôtre - semble être le résultat d'une erreur dans l'interprétation des mesures ; il suppose en effet que la totalité de la charge d'espace est localisée à l'anode virtuelle sur une épaisseur de l'ordre de quelques centaines d'Angström. S'il est vrai que dans cette région la densité de charge est élevée car le champ est faible, en fait le courant y est transporté essentiellement par diffusion. De ce fait, la densité de trous piégés étant surestimée, α_{SH} est sous-estimé.

De telles considérations ne s'appliquent pas aux expériences de WAKAYAMA et WILLIAMS [55]. Mais on peut noter que leur résultat, s'il

était confirmé, impliquerait que un trou piégé interagissant avec un singulet a seulement une chance sur 5000 d'être libéré, alors que la probabilité correspondante avec un triplet est voisine de 1. Il y aurait là un phénomène totalement inattendu. En outre, leur valeur de γ_{SH} est 10^3 fois celle de γ_{ss} , et supérieure à la constante de vitesse de recombinaison bimoléculaire des charges $\mathcal{R}$, pourtant déterminée par l'attraction coulombienne. On ne voit pas d'explication à une telle situation.

En résumé, nos résultats, joints à ceux déjà obtenus par d'autres auteurs, à l'exception de [55], forment un ensemble cohérent d'où il ressort que le dépiégeage d'un porteur est un processus aisé, à peu près limité par la diffusion de l'exciton pour SH, TH, TE au moins, et où le détail des structures de la bande de valence et de la bande de conduction ne semble pas jouer de rôle important, comme il est normal pour des processus limités par la diffusion.

Ces dépiégeages relativement aisés limitent les conditions dans lesquelles on peut observer les processus biphotoniques de création de porteurs. Nous avons vu au Chapitre I qu'ils perturbent aussi les expériences de photoémission à partir d'électrodes dans l'Anthracène.

Une meilleure compréhension de ces processus de dépiégeage pourrait apporter des renseignements importants aussi pour la compréhension des processus de création. En effet, il est possible que le dépiégeage soit (comme la création de charges) un phénomène d'autoionisation d'un état excité d'un ion positif ou négatif, état en résonance avec le continuum d'ionisation du cristal. L'autoionisation est alors en compétition avec la relaxation vibrationnelle de cet état.

Une étude quantitative simultanée de cette relaxation et des processus de dépiégeage apporterait donc des renseignements nouveaux sur la vitesse d'autoionisation des états localisés dans les cristaux aromatiques, et donc éclairerait les expériences de photoconduction.

II.3.6. Comparaison avec d'autres mesures de γ_{ss} et σ_{sh}

A. L'interaction S-S peut aussi être étudié en lumière fortement absorbée.

BRAUN [30] ayant réussi à réaliser des conditions expérimentales où le processus extrinsèque d'ionisation des excitons en surface est absent - cristaux très purs, clivés sous vide et séparés des électrodes par des feuilles isolantes de quartz ou de mylar - a étudié les processus intrinsèques de photoconduction en lumière fortement absorbée. Au-dessous de 3200 Å (3,90 eV) on trouve le processus à un photon dont nous avons déjà parlé. Entre 3200 et 4000 Å, on observe un faible courant, proportionnel au carré de l'intensité lumineuse incidente, et qui peut être identifié sans ambiguïté au processus S-S. En effet, la durée de l'éclair est trop brève pour qu'une densité notable de triplets soit engendrée ($k_{ST} t_e \lesssim 1$) et le nombre de singulets est trop petit - bien que leur densité soit grande, mais dans un très petit volume, sur une épaisseur $< 1\,\mu$ - et le flux de photons trop faible pour que le processus $S\Phi$ joue un rôle. Des expériences analogues ont été faites indépendamment par JOHNSON et LYONS [57].

Le tableau suivant rassemble toutes les valeurs de α_{ss} publiées à ce jour, avec les longueurs d'onde utilisées.

Réf.	α_{ss} ($cm^3 s^{-1}$)	Longueurs d'onde
(4)	$5\ 10^{-12}$	4047 - 4350
(9)	$8\ 10^{-11}$	4250 - 4300
(58)	$2\ 10^{-11}$	4050 - 4150
Ce travail	$7\ 10^{-12}$	4150 - 4200
(59)	$3,5\ 10^{-12}$	3900
(57)	$1,8\ 10^{-12}$	3900

Tableau II.3.6A

Valeurs de α_{ss}

Ce tableau appelle plusieurs remarques.

Les valeurs obtenues en [57] en lumière fortement absorbée sont plus faibles. Elles doivent être corrigées pour divers effets dont il n'a pas été tenu compte par les auteurs, en particulier la réflexion sur la surface de l'Anthracène, importante dans la première bande d'absorption [60] : à 3900 Å et à 300°K, $R = 25\ \%$; et le fait que la réabsorption modifie le profil des densités d'excitons. Une telle correction, appliquée à la valeur donnée dans [30], et publiée dans [59] (voir tableau) aboutit à multiplier par 4 la valeur de $0,9\ 10^{-12}$ initialement publiée. Une telle correction appliquée à [57] l'amènerait en très bon accord avec notre valeur. Nous sommes donc amenés à admettre

$$\alpha_{ss} = 6 \pm 3\ 10^{-12} cm^3/s$$

soit un rendement d'ionisation par collision S-S de l'ordre de $2\ 10^{-4}$.

La valeur élevée trouvée dans (9) est sans doute due à une mauvaise interprétation, le courant observé étant dû à $S\phi$ et non à S-S.

B. On peut se livrer à une compilation analogue pour les valeurs de $\sigma_{s\phi}$ données dans la littérature.

Réf.	λ	$\sigma_{s\phi}$ (ou $\overline{\sigma_{s\phi}}$ si plusieurs λ)
Ce travail	4200 - 5500	$2\ 10^{-19}$
(23)	4250	$5\ 10^{-19}$
(38)	4210	$5\ 10^{-19}$
(32)	6943	$3,5\ 10^{-19}$
(23)	6943	$2\ 10^{-19}$
(34)	6943	$6\ 10^{-20}$
(9)	4250	$2\ 10^{-19}$

Tableau II.3.6B

Valeurs de $\sigma_{s\phi}$

La valeur marquée [9] est celle qu'on déduit des résultats publiés par HOLZMAN et al si on suppose que le courant du premier flash est dû au processus $S\Phi$ (voir ci-dessous § II.3.7). Son bon accord avec notre valeur, pour des longueurs d'onde comparables, est un argument de plus en faveur de notre interprétation.

Les valeurs [23] et [38] sont obtenues en lumière monochromatique à une seule longueur d'onde, le courant étant, sans autre preuve, attribué au processus $S\Phi$. A ces longueurs d'onde, ϵ (4250) $\sim$ 10 et ϵ (4210) $\sim$ 30cm^{-1} respectivement, et les deux processus coexistent, SS tendant à dominer à 4210, S-Φ à 4250. Il est donc normal que les valeurs publiées soient trop grandes.

En conclusion, le tableau suggère que $\sigma_{S\Phi}$ vaut 2 à 4 10^{-19}cm^2 vers 4250 Å, décroissant lentement vers les grandes longueurs d'onde jusqu'au-dessous de 10^{-19}cm^2 à 7000 Å. Faute de connaître le spectre d'absorption du singulet, on ne peut en déduire de rendement de photoionisation.

C. Aucun autre auteur n'a étudié la variation de ces courants avec la température. Nous avons vu eu § II.3.4 que l'essentiel de la variation en température est due à la variation de la densité, ou du nombre de singulets.

La variation résiduelle de α_{SS} ou $\sigma_{S\Phi}$ peut s'écrire :

$$E(\alpha_{SS}) \sim 0{,}03 \pm 0{,}03 \text{ eV/kT}$$
$$E(\sigma_{S\Phi}) \sim 0{,}02 \pm 0{,}03 \text{ eV/kT}$$

On trouve donc des variations très faibles, du même ordre que celles trouvées par BATT et al à un photon [50]. Ou bien la recombinaison initiale ne joue qu'un faible rôle $\alpha_c \sim \alpha_0$ (cf § I.3.2) ou bien, et nous verrons que c'est plus vraisemblable, α_0 varie avec T.

II.3.7. Phénomènes mettant en jeu des excitons triplets

Ce bref paragraphe n'est inclus ici que pour offrir un panorama complet des processus prévisibles et connus. Le travail original sur ce sujet fait l'objet de la thèse de J. FOURNY.

Nous avons vu deux processus d'ionisation mettant en jeu un triplet sont énergétiquement possibles : la photoionisation ($T\Phi$) par des photons d'énergie supérieure à environ 2,2 eV soit 17.800 cm^{-1}. (5600 Å) ; et l'interaction singulet-triplet (S-T). Aucun de ces deux processus n'a été étudié très en détails, car ils sont difficiles à isoler des processus S-S et $S\Phi$.

Dans les deux études qui ont mis en évidence $T\Phi$ [9] et S-T [58], on met à profit la durée de vie des triplets, beaucoup plus longue que celle des singulets, pour séparer leurs effets. On envoie sur l'échantillon deux éclairs lumineux successifs, le premier destiné à créer des triplets par croisement intersystème à partir des singulets engendrés en volume par une lumière faiblement absorbée ($4200 < \lambda < 4500$ Å), le second, après un temps Δt , devant ioniser lesdits triplets.

A. Processus $T\Phi$

Dans le cas de l'expérience $T\Phi$, ce second éclair est constitué de photons de $4700 < \lambda < 5500$ Å, qui ne sont pas absorbés par l'état fondamental, mais le sont par les excitons, singulets ou triplets, et donc par les seuls triplets si $\Delta t \gg \tau_f$ [61]. Le courant I_2 engendré par le second éclair donne directement la section efficace d'ionisation moyenne $\overline{\sigma_{T\Phi}}$ pour les longueurs d'onde utilisées, pourvu que le flux Φ_2 du second flash et la densité initiale des triplets n_T^0 au moment du premier flash soient connus. Or cette densité peut se calculer à partir de la variation du courant I_2 avec Δt. En effet, $I_2 \propto n_T$ donc $I_2(\Delta t) \equiv n_T(\Delta t)$. De la variation hyperbolique initiale, on tire $n_T^0 \sim 10^{14} cm^{-3}$.

Avec $\Phi \simeq 5\ 10^{21} cm^{-2} s^{-1}$ cité dans l'article et $t_e = 2\ 10^{-5} s$ il vient

$$\overline{\sigma_{T\Phi}} \sim 2\ 10^{-21} cm^2 \qquad 4700 < \lambda < 5500 \text{ Å}$$

soit pour des énergies totales ($T + \Phi$) mises en jeu comprises entre 4,1 eV et 4,5 eV et vers 300°K. La valeur citée dans [9] et obtenue d'une manière différente et moins précise est $4\ 10^{-21}$.

Ce résultat dépend évidemment de la valeur de Φ_2 ; la méthode de mesure n'étant pas indiquée dans l'article, on ne peut en estimer la précision.

Ce résultat a été contesté par STROME [38] qui à 5250 Å trouve un $\sigma_{T\Phi} < 5\ 10^{-22} cm^2$. En réalité, les deux observations ne sont pas contradictoires car à 5250 Å l'énergie totale mise en jeu est seulement 4,18 eV (33.715 cm^{-1}) et à cette énergie on sait [50] que le rendement est fortement affecté par la recombinaison initiale.

Si on suppose que l'ionisation du triplet passe ici par une transition triplet-triplet suivie d'une autoionisation du triplet superexcité formé, on peut chercher à comparer ces sections efficaces d'absorption totale. Celles-ci n'ont pas été mesurées dans le cristal, car l'annihilation T-T empêche d'y accumuler une quantité suffisante de triplets. Si on fait l'hypothèse que le champ cristallin a aussi peu d'influence sur les triplets supérieurs que sur le triplet le plus bas (à part des phénomènes de dédoublement et de polarisation qui ne nous intéressent pas ici [62]), on peut utiliser les résultats obtenus sur des molécules dispersées en matrice vitreuse [63].

On trouve alors des sections efficaces totales d'absorption

$$\sigma(4700) \simeq 4{,}5\ 10^{-18} cm^{-2}$$
$$\sigma(5250) \simeq 10^{-18} cm^{-2}$$

Comme une transition très intense se trouve à 4253 Å, un faible déplacement vers le rouge de cette transition peut entraîner une augmentation importante de ces valeurs dans le cristal.

Acceptant ces valeurs telles quelles, on trouve un rendement de photoionisation du triplet de l'ordre de

$$\gtrsim 5\ 10^{-4} \text{ à } 4700 \text{ Å}$$
$$< 5\ 10^{-4} \text{ à } 5250 \text{ Å}$$

Les valeurs des rendements à 1 photon aux mêmes énergies sont

$1,5\ 10^{-4}$ à 4,47 eV
$3\ 10^{-5}$ à 4,18 eV

Il n'y avait aucune raison que STROME observe quoi que ce soit. La valeur élevée de $T\Phi$ à 4700 Å n'a sans doute pas de signification, en raison des incertitudes expérimentales. On peut admettre jusqu'à plus de renseignements que le processus $T\Phi$ procède par la même voie que les processus S-S et $S\Phi$ ou l'ionisation à 1 photon.

Cette conclusion sera renforcée par notre analyse de l'unique expérience mettant en évidence le processus S-T.

B. Processus S-T

Une paire S-T ayant une énergie totale de 4,95 eV, son annihilation peut certainement conduire à ionisation. On utilise pour la mettre en évidence la même méthode du double éclair, le premier engendrant encore des triplets. Mais le second doit engendrer des singulets. Cette fois, il sera donc capable à lui seul de créer un courant, et il faudra analyser, non plus le courant total engendré par le deuxième éclair, mais l'excès de courant dû à l'existence d'un premier éclair un temps Δt auparavant. En outre, le second éclair est également capable de créer des porteurs par le processus $T\Phi$ et il faut plus de renseignements que ci-dessus pour prouver l'existence de S-T. Ces renseignements ont été obtenus par une étude de la variation du courant I_2 avec la température [58]. Pour les détails expérimentaux, on se reportera à l'article original.

On trouve $\alpha_{ST} \sim 10^{-12} cm^3 s^{-1}$. Pour pouvoir attribuer les courants observés à $T\Phi$, il faudrait $\overline{\sigma_{T\Phi}} > 5\ 10^{-20} cm^2$, en désaccord avec les résultats de [9], et difficilement imaginable vu la valeur de σ_{total}. En outre, la variation avec la température du courant dû aux triplets est en exp (- 0,20 eV/kT) en accord quantitatif avec ce qu'on prévoit pour S-T, alors que le courant dû à $T\Phi$ varierait seulement en exp (- 0,06 eV/kT) dans les conditions expérimentales.

On peut ici aussi comparer α_{ST} à la constante d'interaction totale γ_{ST} . Celle-ci est moins bien connue que γ_{ss} , mais sa valeur semble être [64][65]

$$\gamma_{ST} \sim 7 \pm 4\ 10^{-9} cm^3 s^{-1}$$

d'où un rendement

$$\frac{\alpha_{ST}}{\gamma_{ST}} \sim 1,5 \text{ à } 2\ 10^{-4}$$

le rendement à 1 photon, à 4,95 eV est $1,3\ 10^{-4}$ [50].

Ici encore, nous retombons sur des valeurs du même type, ce qui suggère que tous les processus de photoconduction étudiés jusqu'à présent sont cinétiquement semblables.

II.4. CONCLUSION ET DISCUSSION

La discussion précédente a montré qu'il est difficile de réaliser avec une lumière polychromatique faiblement absorbée des conditions où l'un des processus biphotoniques d'ionisation soit clairement dominant. On ne peut donc pas espérer tirer de telles expériences autre chose que des indications générales, en tout cas pas des valeurs précises, même relatives, des paramètres.

II.4.1. Valeur des rendements

Des expériences précédentes, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1) Contrairement à diverses affirmations, en particulier de KEPLER[23], la photoconduction par interaction d'excitons existe bien. Dans les deux cas, l'interaction totale S-S et S-T, de constantes de vitesse γ_{ss} et γ_{ST} , est une réaction limitée par la diffusion ; le rendement d'ionisation de ces interactions est, aux erreurs d'expérience

près, le même que le rendement de photoionisation de l'état fondamental par des photons d'énergie égale à l'énergie mise en jeu dans S-S (6,25 eV) et S-T (4,95 eV). Ce rendement est de l'ordre de $2\ 10^{-4}$.

2) Les sections efficaces de photoionisation du singulet et du triplet par des photons de $\lambda \sim 4500$ Å sont de l'ordre de quelques 10^{-19} et quelques 10^{-21} cm^2 respectivement. Les absorptions totales dans le cristal ne sont pas, ou pas assez bien, connues, et on ne peut en déduire un rendement de photoionisation. L'ordre de grandeur auquel on aboutit est compatible avec celui trouvé pour S-S et S-T d'une part, et la photoionisation de l'état fondamental aux énergies correspondantes d'autre part.

Ces deux conclusions suggèrent, comme nous l'avons déjà dit, que tous ces processus sont en fait de même nature. Une alternative se propose alors.

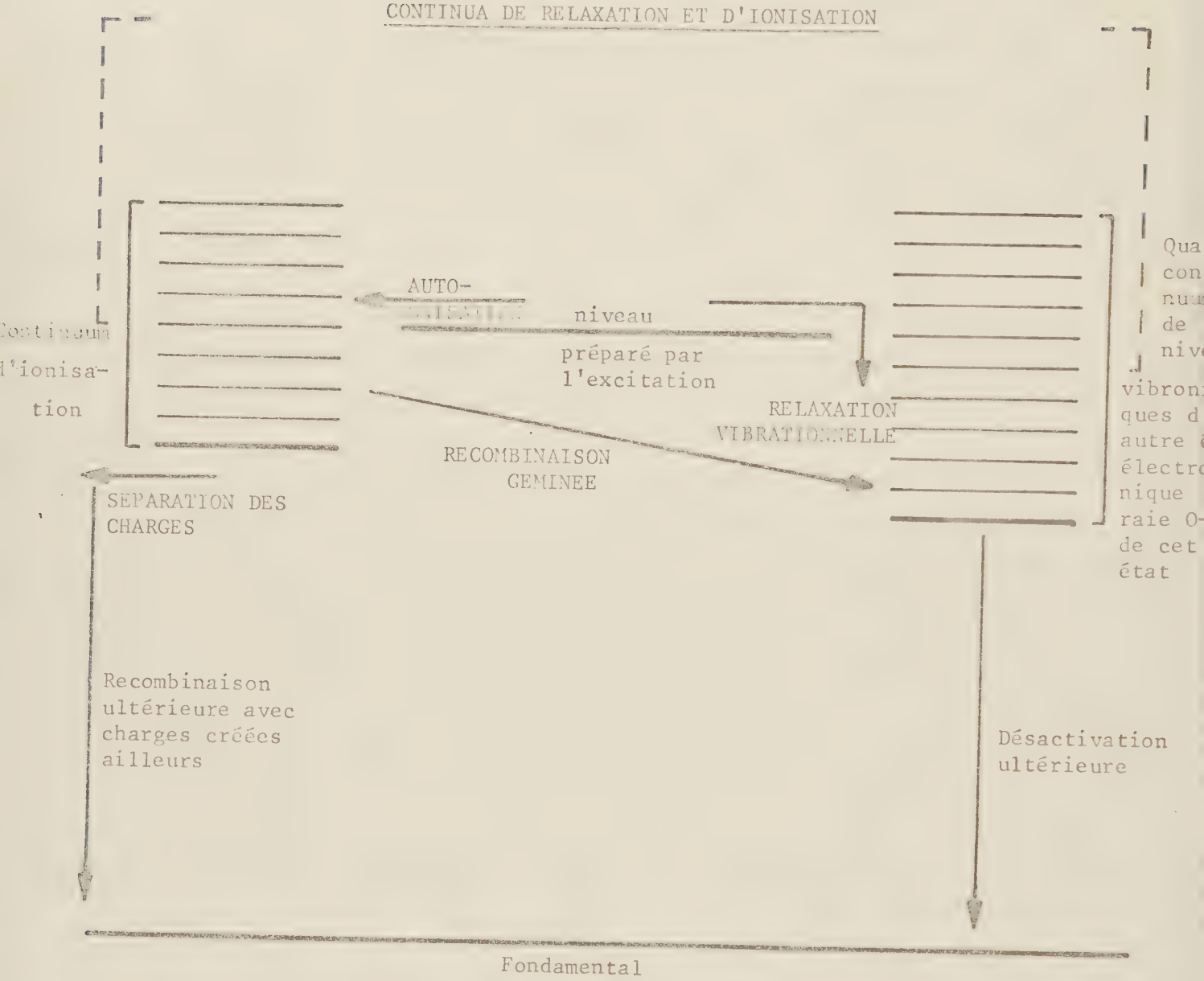
a) Ou bien le rendement est réellement faible, la recombinaison géminée joue peu, et on observe essentiellement la probabilité d'auto-ionisation d'un état superexcité préparé par l'absorption ou l'interaction, ou d'un état superexcité différent qui découle du premier par relaxation non-radiative. Il n'est pas indifférent de remarquer que l'état initialement préparé dans le processus est un singulet u dans l'absorption à 1 photon, un singulet g dans l'absorption à 2 photons ou le processus $S\Phi$, un singulet ou un triplet de symétrie inconnue dans les processus S-S et S-T, et un triplet de symétrie g dans le processus $T\Phi$. Que tous ces états évoluent identiquement serait étonnant, d'où l'intérêt d'une mesure précise (à 10 % près) des différents rendements, donc de α_{SS}, γ_{SS}, α_{ST}, γ_{ST} etc... Nous croyons avoir montré que c'est presque impossible avec les méthodes décrites ci-dessus.

b) Ou bien le rendement initial est bon - et donc les différences entre les états s'estompent - et la faible valeur du rendement observé s'explique par une recombinaison initiale intense.

3) A ce sujet, les résultats du § II.3.5 sont intéressants, car ils montrent que le rendement de dépiégeage est bon. Si cela se vérifie,

Fig. II,23

DIFFERENTES VOIES DE DESACTIVATION
D'UN NIVEAU EXCITE COUPLE AUX DEUX
CONTINUA DE RELAXATION ET D'IONISATION



il sera intéressant de déterminer s'il s'agit d'un processus d'ionisation. Dans l'affirmative, l'hypothèse b) s'en trouverait renforcée.

II.4.2. Origine de la faible valeur du rendement

Revenons sur cette caractéristique commune des différents processus intrinsèques de création de porteurs par la lumière : leur faible rendement inférieur à 10^{-3}.

Pour tenter de le comprendre, nous allons discuter un modèle très simplifié, dont la fig. II,23 donne le schéma. Soit un niveau préparé par l'excitation. Nous ne discutons pas les difficultés conceptuelles d'une telle "préparation" ou de la définition même d'un tel processus. Cet état est supposé assez élevé pour être en résonance avec un continuum d'ionisation du cristal, sa transformation par autoionisation en un état stationnaire du cristal est donc possible.

Mais l'état préparé est également en résonance ou en quasi-résonance avec un grand nombre de niveaux vibroniques construits à partir d'un état purement électronique de plus faible énergie (il y en a au moins un : l'état fondamental). En fait, dans le cas précis de l'Anthracène, il y en a plusieurs, mais cela ne modifie pas profondément le modèle grossier que nous cherchons à définir. En raison du grand nombre de modes normaux de ces molécules déjà assez grosses (66 dans l'Anthracène), la densité d'états vibroniques, sauf au voisinage immédiat de l'état électronique origine, est très élevée et fonctionne comme un quasi-continuum.

Nous avons donc un état en résonance avec deux continua que pour simplifier nous supposons non couplés entre eux. Il peut décroître en chacun d'eux avec des probabilités p_i (ionisation) ou p_v (relaxation vibrationnelle). Mais si la relaxation vibrationnelle est irréversible, il n'en est pas de même de l'ionisation, dont l'effet peut être annulé par la recombinaison géminée (cf § I.3.2) avec la probabilité p_{rc}. Dans ces conditions, un faible rendement de photoconduction peut avoir deux origines (nous reprenons ici l'alternative présentée au début de ce chapitre)

- ou bien $\rho_v \gg \rho_i$, l'ionisation ne se produit qu'une fois sur $\sim 10^3$
- ou bien $\rho_v \simeq \rho_i$, mais $\rho_r \sim 1$ et le rendement observé est $\rho_i (1 - \rho_r) \ll 1$, la recombinaison géminée est presque totale.

Il est certain qu'un processus très rapide dégrade l'énergie de l'état excité formé par l'absorption du photon ou l'interaction des excitons. En effet, ni l'Anthracène, ni aucun autre cristal aromatique (sauf l'Azulène), ne montre de fluorescence de résonance suivant l'absorption d'un photon d'énergie supérieure à celle de la raie 0-0 du premier singulet, jusque vers 6 eV (on n'a pas de renseignement précis au-dessus) ; et ceci est vrai à toute température de 4 à 400°K ; à la place, on observe la fluorescence émanant de la raie 0-0 de S_1, éventuellement déplacée vers le rouge par la réabsorption. L'absence de fluorescence de résonance dont la durée de vie - compte tenu des énergies et des forces d'oscillateur - serait de l'ordre de ou un peu inférieure à 10^{-9}s, implique que cette dissipation d'énergie se fait au plus en 10^{-11}s environ. La fluorescence de résonance étant fortement réabsorbée, l'observation que son intensité observée est $< 10^{-3}$ son intensité théorique implique seulement un facteur $\sim 10^{-2}$ dans les temps caractéristiques, mais ce facteur peut être beaucoup plus petit. Il a été généralement admis que ce processus est la relaxation vibrationnelle, par laquelle l'énergie est transférée progressivement aux vibrations intramoléculaires (excitons vibrationnels) et aux phonons *.

---

* Ceci n'est valable qu'en l'absence de réaction chimique à l'état excité. La réduction du rendement de fluorescence du Benzène en phase condensée (liquide), excitée à des niveaux correspondant aux transitions $S_o \rightarrow S_2$ et $S_o \rightarrow S_3$ est par exemple attribuée à une réaction chimique non identifiée (isomérisation ?). Dans le cas de l'Anthracène, en revanche, les variations du rendement de fluorescence sont entièrement attribuées à des effets de surface (extinction non radiative des excitons de fluorescence par les impuretés superficielles), pour des longueurs d'onde jusque vers 2000 A (66). Le rendement corrigé est voisin de 1 et la seule réaction photochimique connue (en l'absence d'O_2) est la dimérisation, qui en raison d'une disposition géométrique défavorable des molécules a à l'état solide un très faibles rendement, et est réversible (67). Les processus autres que l'autoionisation et la relaxation vibrationnelle seront donc négligés.

La théorie n'est pas pour l'instant d'un très grand secours. Malgré de très grands progrès récents, la théorie des transitions non-radiatives ne permet pas encore de calculer les vitesses de relaxation des états superexcités des grosses molécules isolées, et le cas des solides, où le couplages des vibrations intramoléculaires avec les phonons joue un grand rôle, a été à peine abordé [68]. D'autre part, les considérations théoriques sur l'autoionisation des états superexcités dans les solides sont entièrement qualitatives [69]. En l'absence de toute estimation théorique raisonnable de la durée de vie d'un état donné vis-à-vis de la relaxation vibrationnelle et de l'autoionisation, on doit recourir à l'expérience, qui, elle non plus, ne fournit pas actuellement de réponse.

BATT, BRAUN et HORNIG [50], faute d'informations sur la variation avec la température de la vitesse de relaxation des électrons chauds, n'ont pu tirer de leurs expériences de photoconduction avec des photons de 25.000 et 50.000 cm^{-1}, ni une valeur du rendement initial, ni une valeur de la distance de thermalisation, ces deux grandeurs étant liées.

Il faut donc chercher d'autres expériences où ces deux processus coexistent. Une méthode est l'étude plus approfondie du rendement de fluorescence Q, et de l'effet des champs appliqués, électrique et magnétique, sur ce rendement. En effet, la recombinaison initiale est sensible à l'application d'un champ électrique ; or les porteurs qui y réchappent sont perdus pour la fluorescence, d'où une variation du rendement Q. Si $\rho_i \sim 10^{-3}$, on trouve ainsi avec des champs accessibles ($\sim 10^4$ V/cm) une variation $\sim 10^{-4}$ difficile à déceler. L'expérience n'a jamais été faite. L'effet du champ magnétique est autre : on sait, par l'exemple du Tétracène, qu'un exciton singulet, pourvu qu'il ait l'énergie suffisante, peut "fissionner" en deux triplets ; ce processus, qui est l'inverse de la "fusion" de deux triplets lors de l'annihilation bimoléculaire qui conduit à la fluorescence retardée est, comme la fusion et pour les mêmes raisons, sensible au champ magnétique [70]. La fission diminue également Q, et donc l'étude de l'effet de H sur Q, peut permettre de connaître ρ_i et ρ_v pourvu qu'on puisse déterminer si l'état qui fissionne est un exciton neutre ou un état produit au cours de la recombinaison géminée, ce qui est possible par comparaison des

dépendances spectrales de cet effet et de la photoconduction. Ce travail est en cours et fait l'objet de la thèse de G. KLEIN à Strasbourg.

On peut aussi, et cette étude fait l'objet du Chapitre suivant, rechercher des conditions d'ionisation aussi différentes que possible de celles que nous venons d'étudier ; la seule variable dont on dispose est l'énergie déposée dans la paire électron-trou à sa création. Cette énergie est inférieure, ou au plus égale, à l'énergie utilisée moins l'énergie E_G d'une paire thermique soit, pour le processus le plus énergétique étudié jusqu'ici, le processus S-S, 6,25 - 3,72 $\simeq$ 2,5 eV. Nous avons donc cherché des conditions où on puisse au moins espérer que cette énergie serait beaucoup plus grande, espérant ainsi diminuer ρ_2 et atteindre ρ_i par l'étude de la conductivité induite.

BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE II

1) J. FERGUSON
Austr. J. Chem., 9, 160 (1956)
A.R. LACEY, L.E. LYONS et J.W. WHITE
J. Chem. Soc., 3670 (1963)
Voir aussi la Revue de M.W. WINDSOR in "Physics and Chemistry of the Organic Solid State", D. FOX, MM. LABES et A. WEISSBERGER Ed., II 345 (1965), Wiley

2) Ce problème a été repris plus récemment par POWELL, mais après avoir interprété ses résultats comme prouvant l'absence de diffusion des singulets, le transfert d'énergie se faisant exclusivement par transfert résonant,
(R.C. POWELL et R.G. KEPLER
Phys. Rev. Let., 22, 636 et 1232 (1969)) il a été amené à revenir sur cette interprétation :
(R.C. POWELL
Phys. Rev., B4, 628 (1971))
voir aussi
R.G. SELSBY et C.E. SWENBERG
Phys. Stat. Sol., b50, 235 (1972)
La première interprétation des réf. 1 est toujours admise.

3) D.C. NORTHROP et O. SIMPSON
Proc. Roy. Soc., A244, 377 (1958)

4) M. SILVER, D. OLNESS, M. SWICORD et R.C. JARNAGIN
Phys. Rev. Let., 10,12 (1963)

5) A. MATSUI
J. Phys. Soc. Japan, 21, 2212 (1966)

6) D.C. HOESTEREY et F. MOSER
Non publié (1962)

7) B. MULDER
Philips Res. Repts., Suppl. N°4 (1968)

8) Dans certains photoconducteurs, comme CdS, on observe dans certaines circonstances un photocourant supralinéaire avec l'éclairement, qui s'explique non par un mécanisme de création à plusieurs quanta, mais par une cinétique particulière de recombinaison. Voir
R.H. BUBE
Solid State Phys.11, 223 (1960) (F. SEITZ et D. TURNBUL Ed)
A. ROSE
"Photoconduction", traduction française, Dunod Ed (1966)
Dans l'Anthracène, cette explication peut être rejetée pour deux raisons :

- on sait aujourd'hui que la recombinaison est toujours coulombienne, qu'elle mette ou non en jeu une charge sur un centre, et les cinétiques invoquées par ailleurs ne sont pas possibles
- ces cinétiques impliquent des variations avec T différentes de celles qu'on observe.

9) P. HOLZMAN, R. MORRIS, R.C. JARNAGIN et M. SILVER
Phys. Rev. Let., 19, 506 (1967)

10) Il en est de même, évidemment, de la photoionisation des triplets engendrés par croisement intersystème à partir des singulets créés à 2 quanta ; c'est la voie principale de création de triplets à haut flux :
M. SILVER et A.B. ZAHLAN
J. Chem. Phys., 40, 1458 (1964)

11) J.L. HALL, D.A. JENNINGS et R.M. Mc CLINTOCK
Phys. Rev. Let., 11, 364 (1963)

12) cf. R. PANTELL, F. PRADERE, J. HANUS, M. SCHOTT et H. PUTHOFF
J. Chem. Phys., 46, 3507 (1967) et réf. citées

13) S. SINGH, W.J. JONES, W. SIEBRAND, B.P. STOICHEFF et W.G. SCHNEIDER
J. Chem. Phys., 42, 330 (1965)

14) I. WEBMAN et J. JORTNER
J. Chem. Phys., 50, 2706 (1969)

15) J.P. HERNANDEZ et A. GOLD
Phys. Rev., 156, 26 (1967)

16) R. PARISER
J. Chem. Phys. 24, 250 (1956)

17) F. PRADERE, J. HANUS et M. SCHOTT
Compte Rendus 262B, 1207 (1966)

18) W.L. PETICOLAS, J.P. GOLDBOROUGH et K.E. RIECKHOFF
Phys. Rev. Let., 10,43 (1963)

19) W.L. PETICOLAS, R. NORRIS et K.E. RIECKHOFF
J. Chem. Phys., 42, 4164 (1965)

20) F. PRADERE, J. HANUS et M. SCHOTT
Compt. Rendus, 263B, 372 (9166)

21) D.P. CRAIG et P.C. HOBBINS
J. Chem. Soc., 2309 (1955)

22) A. BREE et T. THIRUNAMACHANDRAN
Mol. Phys., 5, 397 (1962)

23) R.G. KEPLER
Phys. Rev. Let., 18, 951 (1967)

24) M. SCHOTT
Phys. Let., 23, 92 (1966)

25) S.I. CHOI
J. Chem. Phys., 40, 1691 (1964)

26) S.I. CHOI et S.A. RICE
J. Chem. Phys., 38, 366 (1963)

27) S.I. CHOI
J. Chem. Phys., 43, 1818 (1965)

28) N.A. TOLSTOI et A.P. ABRAMOV
Sov. Phys. Solid State, 9, 255 (1967)
par suite d'une erreur dans le choix de τ_f , les auteurs arrivent à une valeur de γ_{ss} un peu grande

29) A. BERGMAN, M. LEVINE et J. JORTNER
Phys. Rev. Let., 18, 593 (1967)

30) C.L. BRAUN
Phys. Rev. Let., 21, 215 (1968)

31) P. AVAKIAN et R.E. MERRIFIELD
Mol. Cryst., 5, 37 (1969)

32) K. HASEGAWA et S. YOSHIMURA
Phys. Rev. Let., 14, 689 (1965)

33) F.N. COPPAGE et R.G. KEPLER
Mol. Cryst., 2, 231 (1967)

34) E. COURTENS, A. BERGMAN et J. JORTNER
Phys. Rev., 156, 948 (1967)

35) I. NAKADA
J. Phys. Soc. Japan, 20, 346 (1965)

36) Les triplets peuvent aussi être créés par absorption directe, si la lumière incidente contient des photons de 5000 à 7000 Å. Soit F_T le flux correspondant, ϵ_T le coefficient d'absorption moyen. Dans l'Anthracène $\epsilon_T \sim 4\ 10^{-4} cm^{-1}$ et varie peu avec la température (en effet, la lumière est toujours faiblement absorbée, et la force d'oscillateur totale est constante. Les variations éventuelles de distribution de l'absorption en fonction de λ ne jouent donc pas de rôle ici). Cela introduit un terme $\epsilon_T F_T \tau_f$ supplémentaire dans l'équation (3). Le terme n'est important que si $\epsilon_T F_T / \epsilon_S F_S > k_{ST} \tau_f \sim 3.10^{-2}$ à 300°K. Il faut donc $F_T / F_S > 10^{-2} \epsilon_S$ condition jamais remplie dans nos expériences.

37) J. ADOLPH et D.F. WILLIAMS
J. Chem. Phys., 46, 4248 (1967)

38) F.C. STROME
Phys. Rev. Let., 20, 3 (1968)

39) S.Z. WEISZ, A.B. ZAHLAN, J. GILREATH, R.C. JARNAGIN et M. SILVER
J. Chem. Phys., 41, 3491 (1964)

40) G. DELACOTE
J. Chem. Phys., 42, 4315 (1965)

41) G. DELACOTE et M. SCHOTT
Mol. Cryst., 3, 385 (1968)

42) R. RAMAN et S.P. Mc GLYNN
J. Chem. Phys., 40, 515 (1964)

43) Y. ISHIHARA et I. NAKADA
J. Phys. Soc. Japan, 29, 1268 (1970)

44) Cf par exemple
I.S GRADSHTEYN et I.M. RYZHIK
Integrals, series and products, p. 573 (Academic Press)

45) A. ERDELYI, W. MAGNUS, F. OBERHETTINGER, F.G. TRICOMI
"Higher transcendental functions (Bateman Manuscript Project)", II, 143 (1953) Mc Graw Hill

46) D.C. HOESTEREY et G.M. LETSON
J. Phys. Chem. Solids, 24, 1609 (1963)

47) A. SCHMILLEN et W.W. FALTER
Zeits. Physik, 218, 401 (1969)

48) W. HELFRICH et P. MARK
Zeits. Physik, 171, 527 (1963)

49) C. BOGUS
Zeits. Physik, 189, 219 (1965)

50) R.H. BATT, C.L. BRAUN et J.F. HORNIG
Appli. Opt. Suppl. 3, 20 (1969)

51) M. SCHOTT
soumis à Mol. Cryst. and Liq. Cryst.

52) M. SCHOTT, G. DELACOTE, P. QUEDEC
non publié

53) V. ERN, H. BOUCHRIHA, J. FOURNY et G. DELACOTE
Solid St. Com., 9, 1201 (1971)
H. BOUCHRIHA
Thèse 3ème cycle, Paris 1972

54) J. LEVINSON, S.Z. WEISZ, A. COBAS et A. ROLON
J. Chem. Phys., 52, 2794 (1970)

55) N. WAKAYAMA et D.F. WILLIAMS
Chem. Phys. Let., 9, 45 (1971)

56) M. POPE, J. BURGOS et N. WOTHERSPOON
Chem. Phys. Let., 12, 140 (1971)

57) G.R. JOHNSTON et L.E. LYONS
Chem. Phys. Let., 2, 489 (1968)

58) J. FOURNY, G. DELACOTE et M. SCHOTT
Phys. Rev. Let., 21, 1085 (1968)

59) C.L. BRAUN et G.M. DOBBS
J. Chem. Phys., 53, 2718 (1970)

60) A. MATSUI, Y. ISHII et T. HIKITA
J. Phys. Soc. Japan, 21, 2091 (1966)

61) Un calcul simple permet de montrer que les courants observés dans (9) correspondent bien à des charges créées et non à du dépiégeage de trous ou d'électrons

62) cf. A. TIBERGHIEN
Thèse, Paris 1972

63) R. ASTIER et Y. MEYER
in "The triplet State", A.B. ZAHLAN Ed., p. 447 (1967), Cambridge U. Press

64) J. FOURNY, M. SCHOTT et G. DELACOTE
non publié

65) S.D. BABENKO, V.A. BENDERSKII, V.I. GOLDANSKII, A.G. LAVRUSKO et V.P. TYCHINSKII
Phys. Stat. Sol., b45, 91 (1971)

66) G.T. WRIGHT
J. Chem. Phys., 45, 874 (1966)

67) cf. N.J. TURRO
in "Energy transfer and Organic Photochemistry Interscience" (1969), p. 188

68) Il n'existe pas de présentation générale du problème tout à fait à jour et il faut renvoyer à des articles originaux ou des articles de revue plus anciens parmi lesquels on peut citer
B.R. HENRY et M. KASHA
Ann. Rev. Phys. Chem., 161 (1968)
J. JORTNER, S.A. RICE et R.M. HOCHSTRASSER
Adv. in Photochemistry, 149 (1970)
M. BIXON et J. JORTNER
J. Chem. Phys., 50, 3284 (1969)
R. ENGELMAN et J. JORTNER
Mol. Phys., 18, 145 (1970)

69) Un travail fondamental est celui-ci de
U. FANO
Phys. Rev., 124, 1866 (1961)
repris & généralisé au cas de plusieurs continua par
F. MIES et M.A. KRAUS
J. Chem. Phys., 45, 4455 (1967)

70) R.E. MERRIFIELD, P. AVAKIAN et R.P. GROFF
Chem. Phys. Let., 3, 155 (1969)
N.E. GEACINTOV, M. POPE et F. VOGEL
Phys. Rev. Let., 22, 593 (1969)

CHAPITRE III

EXCITATION DE L'ANTHRACENE PAR DES PARTICULES CHARGEES

III.1. INTRODUCTION. EXCITATION PAR LES PARTICULES. NATURE DU PROCESSUS DE PERTE D'ENERGIE

III.1.1. Bombardement par des particules

Nous avons donc voulu étudier des conditions d'ionisation où l'énergie initiale de la paire soit supérieure à celle qu'on atteint avec des photons U.V. Le bombardement par des particules ou des électrons, ou, ce qui revient au même, par des rayons X ou γ , doit fournir de telles conditions. Les énergies mises en jeu sont considérables, et elles sont dissipées dans le cristal par quanta très supérieurs à 6 eV.

Quelles sont les étapes qui séparent l'arrivée d'une particule, ou d'un photon, d'énergie élevée, sur un cristal, et la création de paires libres ?

S'il s'agit d'un photon, il produit d'abord des électrons par effet photoélectrique, ou par effet Compton. L'interaction de ces électrons avec la matrice est identique à celle des électrons primaires du bombardement électronique. Comme dans toutes les expériences dont il sera question ici, leur énergie initiale est inférieure à 400 keV, le principal mécanisme de ralentissement est constitué par les pertes par ionisation, c'est-à-dire les collisions inélastiques avec les électrons du milieu. Ces derniers sont initialement tous liés, et l'excitation peut les porter dans un état lié ou non. Comme les électrons primaires ou les électrons photoélectriques ont en général une énergie très supérieure à l'énergie de liaison des électrons des couches les plus profondes (couche K de C, $\sim$ 300 eV), la première approximation de BORN, qui suppose essentiellement que la fonction d'onde de l'électron

incident s'écarte peu de l'onde plane qui serait correcte en l'absence d'interaction, s'applique. La section efficace $d\sigma$ pour qu'un électron d'énergie E_p subisse dans une collision une perte d'énergie E_ℓ est alors [1][2]

$$d\sigma \propto E_p^{-1} E_\ell^{-2} dE_\ell$$

ce qui signifie que les électrons "secondaires" ont en général une énergie beaucoup plus faible que celle de l'électron incident, bien qu'en principe on puisse avoir $E_p = E_\ell$ (on convient d'appeler toujours "primaire" l'électron de plus grande énergie après la collision).

Dans les mêmes conditions, on montre que l'excitation par les électrons rapides engendrera exclusivement, soit des paires électron-trou, soit dans la limite des très faibles transferts d'énergie, des excitons singulets. Dans les cristaux organiques, qui ne contiennent que des noyaux très légers, les transitions avec changement de multiplicité sont fortement interdites dans la limite optique ($f \sim 10^{-10}$ pour les transitions singulet → triplet).

Les électrons engendrés par cette première génération de collisions ont donc en moyenne une énergie beaucoup plus faible que les électrons initiaux, et leur interaction avec les électrons liés est beaucoup plus forte. En outre, au-dessous de quelques centaines d'eV, il faut tenir compte explicitement des fonctions d'ondes, on ne peut plus considérer les électrons du milieu comme des électrons libres au repos, ni que la collision ne perturbe que peu la fonction d'onde de l'électron incident. Il ne semble pas, contrairement à ce qu'ontfait d'autres auteurs [3][4] qu'il soit encore permis d'utiliser, pour ces électrons "secondaires" les mêmes lois que pour la diffusion des électrons "primaires". En particulier, les effets d'échange sont devenus importants, et on observe en effet que la probabilité d'exciter une molécule à l'état triplet a cessé d'être négligeable [5]. Il se trouve cependant que le détail de ces interactions importe assez peu ici, comme va nous le montrer la classification suivante des événements créant des paires.

a) Si l'énergie transférée est très grande (> quelques keV), la paire créée est certainement une paire libre qui contribuera à la conduction. Cependant, HUMMEL et al [3] ont montré que le nombre de telles paires est très insuffisant pour rendre compte - au moins dans l'Hexane liquide, objet de leur étude - de la conduction observée. Une partie de celle-ci doit donc provenir de paires créées avec moins d'énergie.

b) Si l'énergie transférée est moins grande, mais encore suffisante pour que l'électron ainsi créé interagisse avec les électrons du milieu pour en ioniser certains (0,1 à quelques keV), les paires ainsi créées, soit directement, soit par l'intermédiaire d'un état superexcité, seront très proches les unes des autres, formant une espèce de grappe, dans un petit volume dont la forme et les dimensions pourront dépendre de l'énergie de l'électron qui l'a créé. De ces grappes doit provenir une contribution notable à la conduction. Comme le LET de l'électron primaire est plus faible, ces grappes seront séparées les unes des autres par des régions non excitées, ou qui pourront contenir des paires excitées isolées (type C). On pourra donc traiter, au moins immédiatement après le passage de la particule, ces volumes comme isolés. La trace d'un électron dans un cristal moléculaire a donc un caractère "granuleux".

c) Si l'énergie transférée est très faible (≪ 100 eV), la paire créée restera isolée, et l'analyse d'Onsager s'applique à son cas. Cependant, même si la plupart des événements sont de type C (en particulier dans les grappes), la majorité de l'énergie est dissipée dans les grappes, qui proviennent, soit d'électrons d'énergie intermédiaire directement engendrés par la particule incidente, soit d'électrons engendrés à une "génération" ultérieure, à partir du ralentissement d'un électron secondaire de grande énergie.

Cette classification est analogue à celle de MOZUMDER et MAGEE [6] qui distinguent "short tracks" formés par des électrons de 0,5 à 5 keV, soit des collisions de type b engendrant des volumes excités oblongs ou cylindriques ; "blobs", volumes sphériques engendrés par des collisions de type b) mettant en jeu des énergies de 100 à 500 eV ; et "spurs"

ou "glancing encounters" ($\leq$ 100 eV), qui sont nos collisions de type c). (Il est fâcheux que dans nos publications, le mot "spur" soit utilisé pour signifier la même chose que le mot "blob" dans [6]).

En résumé, s'il est bien vrai que l'énergie du photon X ou de l'électron incident est dissipée par quanta $\gg$ 6 eV, les expériences de conductivité induite par le rayonnement seront délicates à interpréter. D'une part à cause du caractère statistique de l'interaction d'une particule avec la matrice, et du fait qu'on observe l'effet global d'événements très différents mais simultanés, d'autre part, par suite du caractère "granuleux" de la trace, dont nous verrons qu'il va contribuer à masquer les événements initiaux.

A l'époque où, m'intéressant aux problèmes évoqués au Chapitre II, je cherchais des conditions expérimentales différentes de celles utilisées jusqu'alors, KEPLER était à la recherche d'arguments en faveur de son hypothèse de recombinaison géminée très intense, qui expliquerait la variation en exp - 0,16 eV/kT qu'il observait pour le courant excité par un laser à Rubis (voir Ch.II), et il étudia la conduction induite dans l'Anthracène par les X , en vue de montrer que la recombinaison initiale était dominante même dans ce cas. Simultanément, J. HIRSCH à Lontres entreprenait une étude de la conduction induite dans l'Anthracène par des électrons de 10 à 50 keV. Ces premières expériences ont servi de support à nos réflexions, et aux recherches expérimentales menées à Alger et qui font l'objet de la thèse de Doctorat de B. SANSAL. Ces réflexions ayant donné lieu à plusieurs publications, ce chapitre sera constitué d'un exposé général du modèle mis au point, les publications étant jointes en annexes.

III.1.2. Premiers résultats expérimentaux

Ils remontent à 1966. D'une part, DELANY et HIRSCH, bombardant des cristaux minces d'Anthracène avec des électrons de quelques dizaines de keV, n'arrivaient à collecter que $\backsim$ 10 paires par électron incident, soit une énergie déposée de plusieurs keV par paire [7]. D'autre part, KEPLER et COPPAGE, utilisant des rayons X polychromatiques de 50 à 600 keV, efficaces par les électrons Compton excités,

trouvaient que 3 keV environ sont nécessaires pour engendrer une paire collectable aux électrodes [8].

Ceci correspond à un rendement de l'ordre de 10^{-3}, à peine supérieur au rendement d'ionisation de l'état fondamental par des électrons de 6 eV, ou à celui de l'ionisation par interaction S-S (α_{ss}/γ_{ss}), de l'ordre de quelques 10^{-4} (Ch. II). Ceci impliquerait, soit que l'ionisation à des niveaux supérieurs à 6 eV (énergie cinétique de l'électron $>$ 2,3 eV) est négligeable, soit que la relaxation des électrons chauds est extraordinairement rapide tant que leur énergie cinétique est supérieure à 2,3 eV. D'où l'intérêt de ces expériences.

Pour expliquer leurs résultats, KEPLER et COPPAGE proposèrent un modèle grossier inspiré des mêmes principes que celui d'ONSAGER (voir § I.3.2). Partant de ce que la séparation entre l'électron et le trou d'une même paire est en moyenne d'autant plus grande, au moment de leur thermalisation, que l'énergie cinétique initiale était plus grande, et que la probabilité de séparation totale est une fonction exponentielle de cette distance, ils introduisent une énergie critique, au-dessous de laquelle la paire se recombine toujours, et au-dessus de laquelle elle se sépare toujours. Utilisant un rayon critique de 120 Å, ils concluent que seules les paires d'énergie initiale supérieure à 500 eV apparaissent effectivement comme des charges libres, toutes les autres paires se recombinant rapidement de façon géminée.

Une telle approche néglige complètement toute interaction entre charges de paires différentes, et cela paraît surprenant quand on se souvient du caractère très inhomogène de l'excitation par les électrons. HUMMEL et al [3] avaient déjà trouvé qu'un tel modèle est incapable d'expliquer la conductivité induite dans l'Hexane liquide par les rayons X. Nous avons donc entrepris de tenir compte dès le début du fait que l'excitation est concentrée dans de très petits volumes. Dans le paragraphe III.2 nous exposons les grandes lignes du raisonnement sans entrer dans les détails qui figurent déjà dans les publications données dans les annexes III.2.A et III.2.B, et nous comparons les prévisions du modèle aux résultats expérimentaux de DELANY et HIRSCH [9],

SANSAL et SCHOTT [10] pour les électrons, PERKINS [11] et HUGHES [12], etc... pour les rayons X, surtout efficaces par les électrons Compton qu'ils excitent, et de HUBER et SCHARMANN [13] pour les protons.

Le modèle revient à faire jouer le rôle essentiel à la recombinaison bimoléculaire à l'intérieur d'un même microvolume d'une même trace. On peut en effet aisément réaliser des conditions où les interactions entre traces sont négligeables. Cela suppose que l'énergie utilisée pour créer des paires effectivement isolées est une fraction faible ou nulle de l'énergie de la particule incidente ou que les conditions de recombinaison géminée de ces paires sont telles qu'elles ne contribuent que marginalement à la conduction. En l'absence de théorie réellement quantitative de la trace d'un électron, une telle hypothèse se vérifie surtout par l'exactitude de ses prévisions. Nous reviendrons sur le problème des paires isolées au § III.3.

III.2. MODELE DE LA RECOMBINAISON EN COLONNES

III.2.1. Les rendements de conduction observés ne sont pas les rendements primaires

Un rendement de 1 paire pour 3 keV est très faible, comparé au rendement dans les semiconducteurs covalents (détecteurs à semiconducteurs), ou même à celui qu'on observe dans les gaz à pression atmosphérique, même dans le cas de molécules complexes, et qui est de l'ordre de 1 paire pour 25 eV, ou, dans le langage des radiochimistes $G_i = 4$ (4 paires pour 100 eV).

Admettant que cette différence est due, au moins en partie, à un processus de recombinaison rapide (sans faire d'hypothèse pour l'instant sur la nature de ce processus), nous avons cherché des moyens d'atteindre les véritables rendements initiaux, afin de prouver notre hypothèse, qui est aussi celle de KEPLER, que les rendements observés ne sont pas les rendements initiaux [14].

L'émission secondaire fournit ce moyen. Lorsqu'une cible solide, ici d'Anthracène, est bombardée avec des électrons primaires d'énergie E_p, on observe que sont émis par la cible des électrons dits secondaires d'énergie inférieure à E_p, et en général de l'ordre de quelques eV. On caractèrise l'émission par son rendement δ, qui est le nombre d'électrons secondaires émis pour un électron primaire incident. La majorité de ces électrons secondaires sont le produit de collisions des électrons primaires avec les électrons du milieu, et donc étudier l'émission secondaire revient à étudier la conductivité sous bombardement électronique. Mais pour être émis un électron doit encore posséder à la surface une énergie cinétique supérieure à l'affinité du cristal $A_c = I_c - E_G$, ici environ 2 eV. On observe donc des phénomènes antérieurs à la thermalisation et à la recombinaison des électrons et des trous thermalisés.

L'étude de l'émission secondaire de films d'Anthracène fait l'objet du § 2 de l'article reproduit ci-dessous en III.2.A.

Pour interpréter la courbe $\delta(E_p)$ de variation du rendement avec l'énergie primaire, nous avons recours à une théorie phénoménologique [15]. Celle-ci suppose une relation parcours-énergie pour l'électron primaire du type

$$R = A E_p^n$$

dans la gamme d'énergie utilisée ($E_p < 3$ keV), et une décroissance exponentielle de l'énergie d'un électron secondaire, caractérisée par un paramètre α, tel que

$$E_s = E_s^0 \exp(-\alpha x)$$

α^{-1} est la profondeur moyenne d'où peuvent provenir les électrons secondaires. Dans un tel modèle, il est clair que α^{-1} fournit une limite inférieure de la longueur de thermalisation r_0 de l'électron correspondant.

Outre n et α, on doit encore se donner un paramètre qui est l'énergie ϵ nécessaire pour créer un électron secondaire ; il ne s'agit que des électrons susceptibles d'être émis, donc créés avec une énergie cinétique au moins égale à 2 eV. En fait, parmi ces électrons, seuls ceux qui se dirigent vers la surface pourront être émis, et le calcul donne donc, non pas ϵ mais ϵ/B, B étant un facteur géométrique inférieur à 0,5 que nous ne chercherons pas à calculer plus avant.

Le détail du calcul se trouve en III.2.A. La figure III,1, qui est aussi la figure 1 de III.2.A, montre l'accord des prévisions de la théorie phénoménologique avec l'expérience lorsqu'on prend les paramètres

$n = 1,62$ $\quad \alpha = 70$ Å et $\quad \epsilon/B = 150$ eV

La valeur de n est en bon accord avec celle donnée par DELANY [16], utilisant des mesures de EHRENBERG et KING [17], qui est n = 1,65 pour des électrons primaires de 5 à 50 keV, ainsi qu'à la valeur de 1,7 donnée plus récemment par KAWABE et al [18].

La valeur de α indique que les électrons qui sont émis auraient été très probablement thermalisés à une distance au moins comparable au rayon de capture, et donc auraient échappé à la recombinaison géminée. Pourtant, la valeur de $\epsilon < 75$ eV montre que leur énergie initiale moyenne est très inférieure à celle postulée par KEPLER et COPPAGE [8].

Cette même valeur de ϵ nous montre bien également que le rendement de paires initial est très supérieur à celui observé en [8]. 75 eV par paire est une limite supérieure pour deux raisons :

- $B < 0,5$ mais sa valeur exacte n'est pas connue
- aucun électron secondaire créé avec une énergie initiale inférieure à 2 eV ne peut être observé en émission secondaire.

Ayant donc montré que le rendement initial est au moins 50 fois, et peut-être 100 fois, supérieur au rendement observé en [8], nous allons chercher à préciser le rôle de la structure de l'excitation, c'est-à-dire de la concentration de l'énergie déposée dans de très petits volumes.

Figure III,1

VARIATION DU RENDEMENT δ D'EMISSION SECONDAIRE EN FONCTION DE L'ENERGIE PRIMAIRE E_p A 300°K

III.2.2. Rôle de la recombinaison bimoléculaire "en colonnes"

Nous avons vu qu'une fraction importante, la majorité, de l'énergie est déposée dans des microvolumes isolés, approximativement sphériques (blobs dans [19], spurs dans nos articles) ou cylindriques (short tracks, tracks) contenant respectivement 100 à 500 eV, et 1 keV ou plus.

Dans III.2.A, nous nous sommes intéressés au cas d'électrons primaires d'énergie $\lesssim$ 60 keV. Dans ce cas, il n'y a guère qu'un seul "short track" à l'extrémité de la trace principale, et qui contient $\sim$ 3 keV, le reste de l'énergie étant déposée dans des paires isolées ou des microvolumes.

Dans le cas de particules de TEL élevé : protons $<$ 1 MeV, alphas $<$ 5 MeV, l'essentiel de l'énergie est déposée le long d'une trace continue et approximativement rectiligne. Il y a un seul "track", aucun "blob". Lorsque l'énergie de ces particules est beaucoup plus grande (alphas de 50 MeV, protons de 10 MeV par exemple), des électrons secondaires peuvent être excités par elles avec des énergies initiales assez grandes pour sortir de cette trace, engendrer une trace pour leur compte, constituée de "blob" ou "spurs" et d'un "short track" à son extrémité.

Nous avons donc à considérer deux cas, où les processus bimoléculaires de recombinaison peuvent jouer : des volumes sphériques (appelés "spurs" dans nos articles) et des volumes cylindriques.

Dans ces volumes, il y a compétition entre la recombinaison bimoléculaire qui fait disparaître les porteurs initialement présents, et les processus qui, en leur faisant quitter la région excitée, les préservent de la disparition. Il s'agit de la diffusion lorsque le champ extérieur est assez faible, de l'entraînement par ce champ si celui-ci est assez grand.

Ce modèle est étudié dans le § 3 de III.2.A. Un raisonnement simple fournit le nombre de paires qui échappent à la recombinaison lorsque la diffusion domine :

pour un cylindre $N_c \sim 4\pi\mathcal{D}\lambda/\mathcal{R}$ (III,1)

pour une sphère $N_s \sim \frac{4}{3} 4\pi\mathcal{D}R_o/\mathcal{R}$ (III,2)

où $\mathcal{D}$ est le coefficient de diffusion moyen des porteurs ($cm^2 s^{-1}$), $\mathcal{R}$ la constante de vitesse de recombinaison ($cm^3 s^{-1}$), λ la longueur de la trace et R_o le rayon de la sphère.

Ces premières formules conduisent aux conclusions suivantes :

- Il faut d'abord remarquer que les équations 1 et 2 ne contiennent plus le rendement initial : la recombinaison dominant d'autant plus longtemps que la densité initiale était plus grande, le nombre de paires qui survivent est indépendant du nombre initial. Ces expériences seront donc, si la recombinaison en colonnes est dominante, incapables de renseigner sur les processus de création. Il faudrait pour cela que les densités de charge dans les régions excitées soient d'emblée si faibles que dès t = 0 N_c et N_s sont plus grands que les nombres réellement présents.

- Le nombre de paires qu'on peut collecter après le passage d'une particule de grand TEL laissant une trace cylindrique (proton $<$ 1 MeV, alpha $<$ 5 MeV, électron $<$ 3 keV) est proportionnel à la longueur de trace et non à l'énergie de la particule. Il n'y a malheureusement aucun résultat expérimental à mettre en regard de cette prédiction (cf § III.2.5).

- Le nombre de paires qu'on peut collecter après le passage d'un électron d'énergie $\gg$ 3 keV (faible TEL) est proportionnel au nombre de microvolumes, donc à l'énergie de la particule. C'est bien ce que donne l'expérience, mais l'accord n'est pas concluant, car on obtient la même variation en supposant que toutes les paires sont créées isolément, n'interagissant pas entre elles et disparaissant par recombinaison initiale.

Les équations III,1 et III,2 contiennent le rapport $\mathcal{D}/\mathcal{R}$. Mais $\mathcal{D} = (kT/e)\mu$ et, la recombinaison étant coulombienne

$\mathcal{R} = e(\mu^+ + \mu^-)/\epsilon\epsilon_0$ par conséquent, ces équations peuvent se récrire

$$N_c \sim 2\pi\epsilon\epsilon_0 kT\lambda/e^2 \qquad \{III,3\}$$

$$N_s \sim \frac{4}{3} 2\pi\epsilon\epsilon_0 kTR_0/e^2 \qquad \{III,4\}$$

(Le facteur $\frac{1}{2}$ provient de l'approximation $\mu^+ = \mu^-$). Ce point est discuté dans III.2.B § 2.

Les formules {III,3} et {III,4} sont intéressantes : les propriétés de transport des porteurs y ont disparu, elles peuvent donc être utilisées pour prévoir les rendements dans d'autres matériaux organiques, même lorsque ces propriétés de transport sont inconnues, ou différentes de celles de l'Anthracène.

Surtout {III,3} ne contient que des grandeurs mesurables par ailleurs, et pourrait fournir un test à la théorie.

C'est la formule {III,4} qui correspond aux expériences de DELANY et HIRSCH [9]. On constate que

- le champ électrique appliqué n'y apparaît pas explicitement. Son seul effet possible serait par l'intermédiaire d'une déformation du volume initial, donc de R_0. On prévoit donc une très faible variation avec le champ électrique

- la variation avec la température est explicite en T. En fait, R_0 peut également varier avec T, sans qu'on puisse actuellement déterminer une loi précise. En effet R_0 est une dimension globale d'un microvolume ; il dépend non seulement des distances de thermalisation $\mathcal{R}_0$ des électrons qui y ont été engendrés, mais aussi de la distribution des points d'origine de ces électrons autour de la trace. En d'autres termes, sa variation avec T est déterminée, non seulement

par la variation des processus de thermalisation des électrons de quelques eV, qui détermine α_0 , mais par celle des processus d'un électron rapide avec la matrice. La variation de R_0 avec T sera sans doute faible, et on prévoit que le rendement de création de paires par bombardement électronique sera approximativement proportionnel à T (dans III.2.A on a supposé R_0 constant).

Ce sont ces deux prédictions que nous nous sommes attachés à vérifier avec B. SANSAL [10]. Il faut ajouter que (III,4) est compatible avec un rendement de 1 paire pour 400 eV, mais cette estimation dépend de deux paramètres qui ne sont pas connus indépendamment R_0 et l'énergie déposée dans un microvolume, et l'accord signifie seulement que les considérations ici développées ne doivent pas être aussitôt rejetées.

Les formules (III,3) et (III,4) ne sont valables que si le champ appliqué qui sert à la collection des charges, est assez faible pour que la diffusion joue le rôle dominant. Le rôle du champ est étudié en III.2.B. § 2. On montre que dans ce cas la formule III,4 doit être remplacée par

$$N_s' \sim \frac{\pi R_0^2 \epsilon \epsilon_0}{e} \mathcal{E} \left[K - \log \mathcal{E} \right] \qquad (III,5)$$

où on a supposé que la mobilité des porteurs n'est pas affectée par le champ $\mathcal{E}$, hypothèse dont la validité a été vérifiée expérimentalement (20) (21).

$$K = -\frac{1}{2} + \log \frac{3 N_0 e}{2\pi \epsilon \epsilon_0 R_0^2} \qquad (III,6)$$

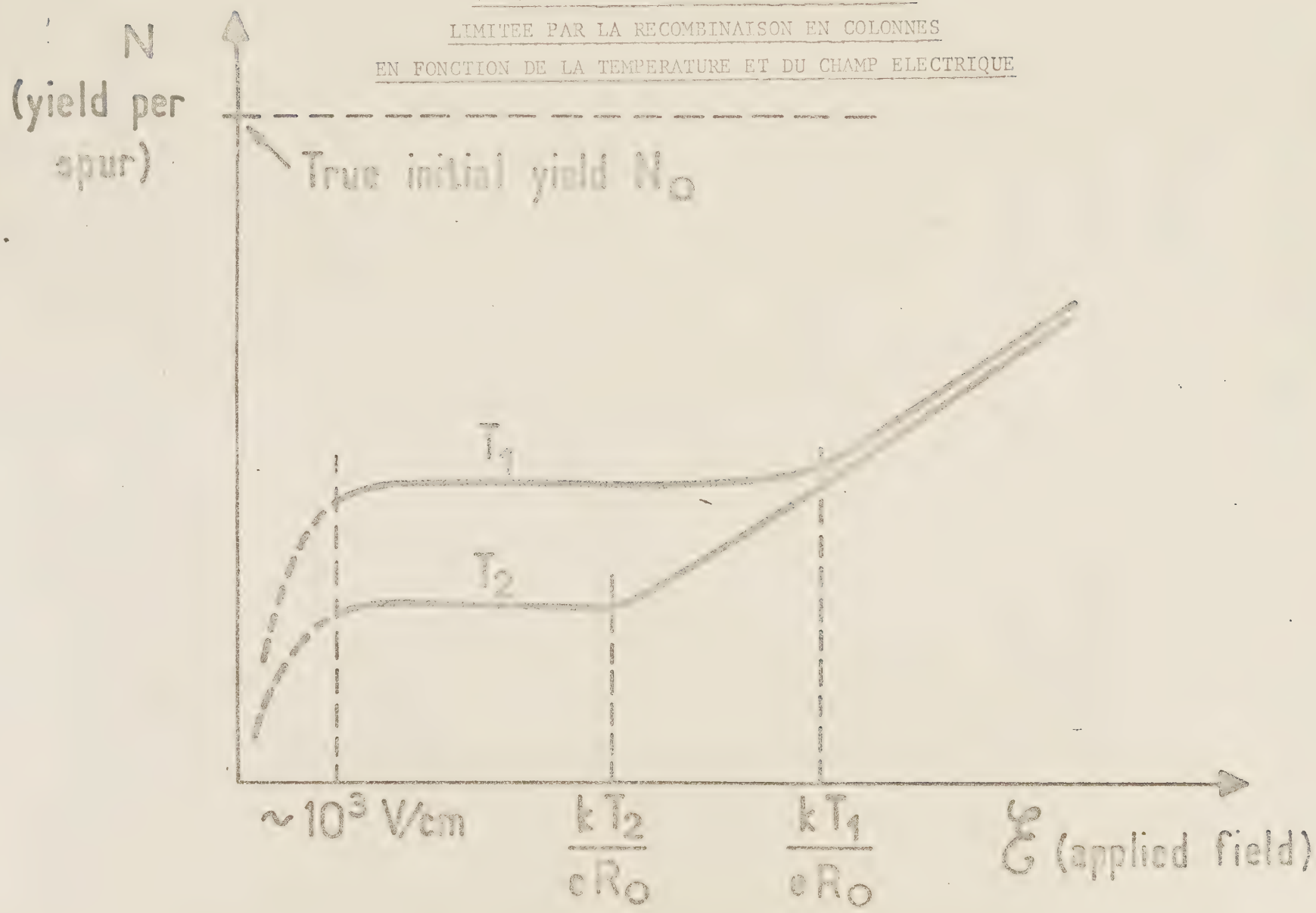
qui prévoit que, vers $5\ 10^4$ V/cm, le rendement devrait être proportionnel au champ appliqué et indépendant de T. Le passage de l'un à l'autre des régimes se faisant vers un champ kT/eR_0 , variable avec T : à 300°K, si $R_0 \sim 150$ Å $kT/eR_0 \sim 2\ 10^4$ V/cm. Ceci est résumé sur la fig. III,2 qui est aussi la fig. I de III.2.B.

Fig. III,2

VARIATION DU RENDEMENT DE CONDUCTION

LIMITEE PAR LA RECOMBINAISON EN COLONNES

EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DU CHAMP ELECTRIQUE



Bien entendu, ces prédictions ne sont que des grossières premières approximations, d'un modèle artificiellement simplifié. Elles reposent cependant sur un raisonnement assez général. Nous allons voir, au paragraphe suivant, quelle est la situation expérimentale.

Auparavant, rappelons les prédictions du modèle de la recombinaison géminée :

- variation avec $\mathcal{E}$: $Y = Y_0 \left\{ 1 + \frac{e^3 \mathcal{E}}{4\pi (2\epsilon\epsilon_0 k^2 T^2)} \right\}$

valeur de $\eta = \frac{\text{pente}}{Y_0} = \frac{e^3}{4\pi (2\epsilon\epsilon_0 k^2 T^2)} = 3{,}6\,10^{-5}\ \text{cm/V}$ (III,7)

à 300°K ($\epsilon = 3$)

- variation avec T : exponentielle si $\mathcal{K}_0$ est indépendant de T. Sinon difficile à prévoir si on ne connaît pas l'allure de la loi $\mathcal{K}_0(T)$.

III.2.3. Résultats expérimentaux

Ils ont été obtenus, soit par bombardement électronique avec des électrons de 10 à 60 keV, soit par irradiation avec des rayons X de 30 à 600 keV. Mais ceux-ci interagissent avec le cristal par création d'électrons secondaires soit par effet photoélectrique, soit par effet Compton, l'énergie maximum de ces électrons étant suivant les cas de 25 à 500 keV, et on a généralement admis que l'effet de ces électrons secondaires est le même que celui des électrons primaires dans l'autre type d'expérience. La seule différence serait donc la région de création des porteurs : à moins de 30 μ de la surface dans le premier cas, dans tout le volume dans le second.

A. DELANY et HIRSCH [9]

Les premières mesures sont celles de DELANY et HIRSCH, assez différentes dans leur publication finale [9] des premiers résultats publiés [7] où ils avaient négligé l'effet du piégeage dans la discussion de leurs expériences, alors qu'ils travaillaient avec des cristaux de mauvaise qualité.

Ils ont étudié la variation du rendement Y à 300°K en fonction de l'énergie E_p des électrons primaires de 10 à 60 keV :

$$Y \propto E_p$$

et trouvé que Y est indépendant du champ électrique appliqué de $3\ 10^3$ à 10^4V/cm.

Entre ces valeurs du champ, la théorie d'Onsager prévoit une variation de Y de l'ordre de 10 %. Les valeurs mesurées brutes de Y ne sont pas indépendantes du champ appliqué, et il faut les corriger de l'effet du piégeage des porteurs, ce qui évidemment affaiblit le pouvoir démonstratif du résultat final (fig. III,3).

Le rendement à 300°K est de l'ordre de 1 paire pour 400 eV déposés, sa variation avec la température n'a pas été étudiée.

B. SANSAL [10]

Les résultats de l'étude du § III.2.2 nous ont conduits avec B. SANSAL à chercher à étudier la variation de Y avec T, utilisant une technique très semblable à celle de DELANY et HIRSCH. Nous avons utilisé des électrons de 20 à 40 keV, et retrouvé le même rendement de 420 eV/paire à 300°K [10]. Comme les cristaux utilisés étaient beaucoup plus purs que dans [9], l'effet du piégeage est beaucoup plus faible et sans aucune correction on trouve une variation de Y avec $\mathcal{E}$ très faible : la valeur expérimentale de $\eta \lesssim 1{,}6\ 10^{-5}\text{cmV}^{-1}$, moins de la moitié de la valeur donnée par la théorie d'Onsager $3{,}6\ 10^{-5}\text{cmV}^{-1}$ (avec $\epsilon = 3$) à 300°K. (fig III,4). Enfin, entre 140 et 300°K, le rendement est proportionnel à T à 7600 V/cm, ce qui permet, comme on l'a montré ci-dessus, de déduire une limite supérieure de R_0 dans le cadre de la théorie de la recombinaison en colonnes exposée au § III.2.2 : $R_0 \lesssim 150$ Å (fig. III,5). Il y a là une difficulté, car $R_0 \lesssim r_c$ (rayon critique d'Onsager) et on aimerait qu'il n'en soit pas ainsi pour pouvoir négliger complètement le processus de recombinaison géminée (voir ci-dessus § III.2.4).

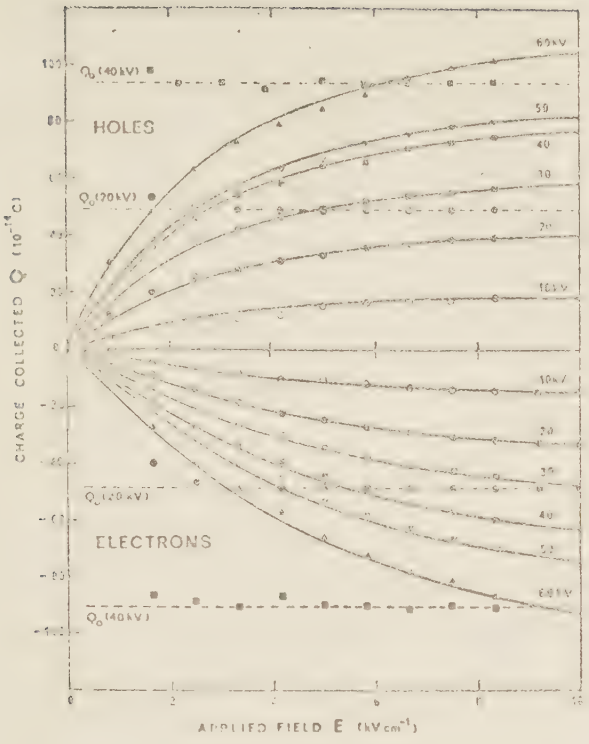


Fig. III,3 - Variation du rendement à 300°K en fonction de ε et E_p (DELANY et HIRSCH)

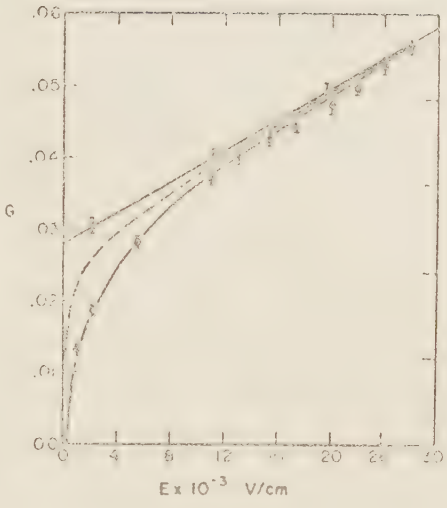


Fig. III,6 - Variation du rendement en en fonction de ε - Irradiation X (HUGUES)

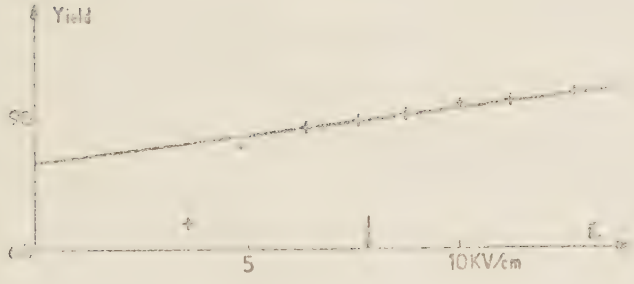


Fig. III,4 - Variation du rendement en fonction du champ appliqué à 300°K, E_p = 40 keV (SANSAL)

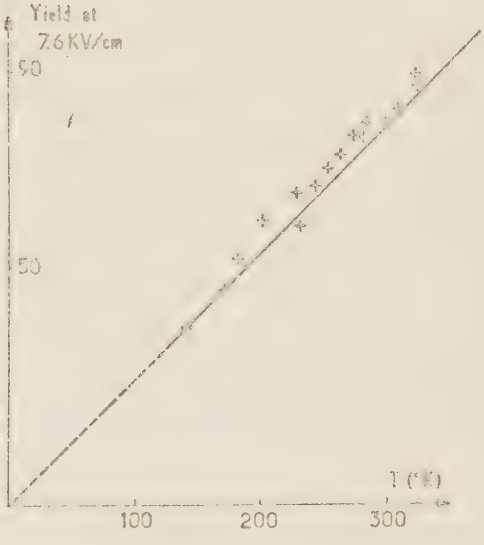


Fig. III,5 - Variation du rendement à 7,6 kV/cm en fonction de la température (SANSAL)

Dans l'ensemble cependant, la cohérence des résultats obtenus en (9) et (10) et leur accord avec les prédictions de III.2.A et III.2.B résumées au § III.2.2, permettaient de penser que la recombinaison bimoléculaire dans les microvolumes excités suffisait à expliquer les rendements observés Y et leurs variations, la recombinaison géminée ne jouant pas de rôle. On était conduit à attribuer les faibles rendements en irradiation X à des phénomènes parasites.

C. HUGHES (12)

Le problème de la conductivité sous irradiation X a été repris récemment par HUGUES (12). Ses résultats sont en accord qualitatif avec ceux de KEPLER et COPPAGE (8) et en désaccord avec les résultats précédents (9)(10). Ils s'expliquent quantitativement dans le cadre de la théorie d'ONSAGER. Ses résultats sont bien résumés dans la fig. III,6 qui est aussi la fig. 4 de (12). Ceux de la courbe du bas sont obtenus à partir de la charge totale collectée. Ils doivent être corrigés pour la recombinaison et le piégeage. Ceux de la courbe du haut sont obtenus à partir de la vitesse initiale de collection de charges, constante pendant les 300 premières nanosecondes. La droite elle-même est la relation d'ONSAGER qui donne le meilleur accord avec les points expérimentaux et on voit que celui-ci est excellent. Le rendement à 10 kV/cm est de 1 paire pour 2700 eV. La valeur extrapolée à champ nul est 1 paire pour 3600 eV (G = 0,028). C'est une valeur très faible quand on la compare même à celle des liquides organiques aromatiques ou non.

Le désaccord total entre les mesures A et B d'une part, C d'autre part, n'est pas facilement expliqué. Avant d'entamer cette discussion, il est bon de mentionner les autres travaux concernant la conductivité induite dans l'Anthracène par les rayons X.

D. Autres études de la conductivité induite par les rayons X

On trouve dans la littérature plusieurs études de ce problème (22 à 25)

1) TURIEL et KALLMANN [25] ont mesuré la charge produite par des rayons X de 30 keV en étudiant la neutralisation par cette charge d'une polarisation interne. Si on éclaire sous champ électrique un cristal d'Anthracène placé entre deux feuilles de Mylar de telle sorte qu'il ne fasse pas contact avec les électrodes, les charges créées en volume ne peuvent être évacuées et s'accumulent aux contacts Mylar-Anthracène jusqu'à ce que le champ interne qu'elles créent équilibre le champ extérieur appliqué. Lorsqu'on supprime celui-ci, la polarisation persiste, car les charges qui la causent sont piégées [26]. Si on crée alors, par des rayons X, des charges en volume, celles-ci se déplacent sous l'effet du champ interne et viennent annihiler les charges piégées donc diminuer la polarisation.

Cette technique est assez délicate à mettre en oeuvre. En effet, des charges créées par les rayons X peuvent disparaître par piégeage de recombinaison en volume, et donc la polarisation décroîtra moins qu'elle ne devrait. A l'inverse, des porteurs piégés peuvent être dépiégés par des excitons, et être mis en mouvement, et donc être comptés parmi les porteurs créés par les rayons X. Il est difficile de déterminer a priori les importances relatives des deux effets.

Les résultats donnés dans [25] pour l'Anthracène et le Tétracène sont les suivants :

	Y vers 1,5 10^4 V/cm
Anthracène	1450 ± 200 eV/paire
Tétracène	350 eV/paire (1 mesure)

L'erreur indiquée correspond aux variations des résultats expérimentaux et non à une analyse des causes d'erreur possibles. Le fait que la même valeur soit obtenue pour des cristaux de 20 µ à 1 mm plaide contre une perturbation des résultats par le dépiégeage, qui serait en valeur absolue indépendante de l'épaisseur.

Ces résultats ne sont pas concluants : il suffit d'une erreur d'un facteur 2 dans l'estimation de l'énergie absorbée pour les ramener en accord avec ceux de [12], et la variation alors attendue avec le

champ électrique devient inférieure aux incertitudes des mesures. Le résultat sur le Tétracène est, lui, beaucoup plus difficile à réconcilier avec le modèle d'Onsager. Mais, surtout en raison des incertitudes de la méthode, on ne peut en tirer aucune conclusion claire.

2) WATANABE et al mentionnent dans [24] avoir mesuré des valeurs de 1700 à 3900 eV/paire. Mais dans leurs expériences on est encore loin de la saturation aux champs appliqués les plus élevés qu'ils aient utilisés (10^4V/cm) et ils ne paraissent pas en avoir tenu compte ; on peut seulement dire que l'énergie déposée par paire est inférieure à celle qu'ils indiquent, mais d'un facteur inconnu.

On ne peut pas tirer de valeur de Y des autres mesures.

III.2.4. Discussion des résultats expérimentaux

Il est toujours difficile de critiquer des expériences qu'on ne connaît que par des publications. Cette discussion se contentera de chercher à faire apparaître quelques problèmes posés par l'exploitation des résultats obtenus avec les rayons X, et d'autre part à examiner les reproches que l'on peut faire aux expériences de DELANY [9] et de SANSAL [10] que je connais bien.

Les résultats précédents diffèrent

1 - par la valeur de Y

2 - par la variation de Y avec le champ appliqué $\mathcal{E}$.

Les valeurs obtenues de Y peuvent différer pour plusieurs raisons :

a) l'énergie déposée dans le cristal a été incorrectement estimée dans l'une ou l'autre des expériences,

b) un mécanisme supplémentaire de création de charge est à l'oeuvre dans les expériences A et B, ou les conditions règnant dans la zone où sont créées les charges sont mal estimées,

c) un mécanisme d'annihilation des charges dont il n'a pas été tenu compte est à l'oeuvre dans les expériences C et D.

Erreurs possibles dans l'estimation de l'énergie déposée

a) Lorsqu'on utilise un bombardement électronique, l'énergie des électrons incidents est déterminée par la tension appliquée au canon, elle est connue à I % près. La perte d'énergie des électrons dans l'électrode avant, couche métallique d'Al ou Ag de $\sim$ 200 Å d'épaisseur est négligeable ($<$ I %). Le nombre d'électrons incidents est mesuré directement par une cage de Faraday substituée au cristal, et est donc connu également à quelques pour cent près. La rétrodiffusion est pratiquement celle de l'Anthracène, la couche métallique très mince ne jouant qu'un faible rôle, et elle est très faible aux énergies considérées ($<$ 2 %) [27]. L'énergie déposée dans le cristal par une "bouffée" d'électrons peut être déterminée à mieux que 5 % près.

Lorsqu'on utilise des rayons X, l'énergie déposée doit être déterminée à l'aide d'un dosimètre, une diode Si-PIN ou un dosimètre à LiF [12]. Les électrons secondaires, au lieu d'avoir tous la même énergie, comme dans le cas précédent, ont un spectre d'énergies étendu. Cela peut sembler sans importance, si on admet que le rendement Y est indépendant de l'énergie de l'électron primaire. Mais ceci a été vérifié seulement entre 10 et 60 keV, et seulement par bombardement électronique : si on rejette les résultats A et B, on ne peut s'appuyer sur une partie d'entre eux. En outre, l'étude de la fluorescence de l'Anthracène sous bombardement électronique montre sans ambiguïté des effets de trace analogues à ceux invoqués dans la méthode de la recombinaison en colonnes, pour des électrons d'énergie inférieure à 8 keV (voir ci-dessous § III.4). Il faut donc examiner plus en détails le spectre des électrons secondaires engendrés par les photons X . Dans le tableau III,1 ci-dessous, nous récapitulons d'abord les énergies utilisées dans les différents travaux :

Réf.		Energie (keV)
8		10 - 400 ?
12	a	300 - 500
	b	10 - 100
23		40 - 60
24		25 ?
25		30

Tableau III.1

Energie des photons X utilisés

Les deux processus possibles d'excitation d'électrons sont ici l'effet photoélectrique et l'effet COMPTON [28]. Pour un photon incident d'énergie k_0, la section efficace d'absorption, obtenue en considérant que le cas des électrons de la couche K dans l'approximation de BORN, est pour l'effet photoélectrique

$$\Phi = \Phi_0 \frac{64}{\alpha^3 Z^2} \left(\frac{I}{k_0}\right)^{7/2}$$

où Φ_0 est la section efficace de diffusion THOMSON

$$\Phi_0 = 8\pi r_0^2/3 = 6.65\ 10^{-25}\ cm^2$$

I est l'énergie d'ionisation des électrons considérés, N le nombre d'atomes par cm^3, μ = 511 keV. L'effet photoélectrique engendre des électrons d'énergie presque égale à celle du photon incident.

Dans le cas de l'effet Compton au contraire, la diffusion engendre un spectre continu de l'énergie 0 à $k_0(2\gamma/1+2\gamma)$ où $\gamma = k_0/\mu$ et l'énergie transférée tend vers 0 à la limite classique. Si bien que, quoique les sections efficaces de diffusion Compton σ et d'absorption photoélectrique Φ soient, pour le Carbone, égales vers 25 keV, l'essentiel de l'énergie déposée l'est par effet photoélectrique, puisqu'alors $k_0(2\gamma/1+2\gamma) \sim$ 2,5 keV seulement. Mais la section efficace différentielle pour engendrer un électron Compton d'énergie comprise entre T et T+dT à partir d'un photon d'énergie k_0 est

$$\frac{d\sigma_e}{dT} = \frac{\pi r_0^2}{\alpha mc^2}\left[2 + \left(\frac{T}{k_0 - T}\right)^2 \left\{\alpha^{-2} + 1 - \frac{T}{k_0} - 2\alpha^{-1}\left(\frac{k_0}{T} - 1\right)\right\}\right]$$

Elle croît depuis 0 jusqu'à $\sim 10^{-25}\ cm^2$ vers 500 keV, alors que décroît en $k_0^{-7/2}$. Si bien que pour le Carbone les énergies absorbées par les deux processus deviennent comparables pour des photons de $\sim$ 100 keV, où l'énergie maximum des électrons Compton est encore $<$ 30 keV ; après quoi la fraction de l'énergie déposée par effet photoélectrique devient rapidement négligeable.

Tant qu'une fraction notable de l'énergie totale déposée l'est par excitation d'électrons Compton de faible énergie ($\lesssim$ 5 keV) le rendement apparent global sera diminué, car les équations 1 et 2 prévoient un rendement énergétique plus faible pour les traces cylindriques courtes que pour les sphères.

Mais cet effet est insuffisant pour expliquer les différences avec les résultats expérimentaux : dans les expériences [24] et [25] l'effet photoélectrique est dominant, et l'excitation utilisée équivaut à celle d'électrons de 25-30 keV engendrés à l'intérieur du cristal. Dans les expériences [8] et [12] le sepctre X est trop étendu, et n'est pas connu, aucun calcul n'est possible mais l'effet des traces des électrons Compton de faible énergie est certainement insuffisant.

Une autre complication apparaît à forte énergie : le parcours des électrons les plus énergiques est largement de l'ordre de grandeur des dimensions du cristal : en appliquant la relation parcours-énergie

$$R(R) = 460\, E^{1,65}_{(keV)}$$

à un électron de 250 keV, il vient R = 450 μ, alors que l'épaisseur du cristal utilisé dans [12] était de 420 μ seulement. Une certaine fraction de l'énergie communiquée aux électrons Compton est ainsi emmenée hors du cristal, et comme l'énergie déposée est mesurée par dosimètrie utilisant des matériaux de Z plus élevé que l'Anthracène, il n'est pas certain qu'il en soit correctement tenu compte.

En résumé, on peut dire que l'énergie totale déposée par les photons X est moins bien connue que dans le cas des électrons, et que la "qualité" de l'excitation peut être différente ; mais qu'il ne semble pas que ces raisons suffisent à expliquer une erreur d'un facteur 5 dans Y qui le ramènerait au niveau des rendements observés avec les électrons.

b) Est-il possible que <u>les rendements aient été surestimés</u> dans A [9] et B [10] ? C'est bien entendu l'hypothèse de HUGUES [12] qui suggère que les rendements sous bombardement électronique sont

surévalués par suite d'un effet de surface. Il s'appuie sur le fait bien connu qu'en excitation optique, avec des photons de 3 à 4 eV, le photocourant est dû à un processus extrinsèque d'ionisation des excitons à la surface, dont l'efficacité dépend de l'état de celle-ci, et qu'on n'élimine qu'avec des précautions particulières, comme celles prises par BRAUN et al [29]. Cet argument est peu convaincant pour de nombreuses raisons.

- La profondeur de pénétration des photons de 3 à 4 eV est de moins de 0,1 à 0,5 μ, alors qu'un électron de 40 [illegible] pénètre à environ 20 μ. La majeure partie de l'énergie est donc déposée hors d'atteinte de la surface par les excitons. En revanche, à de plus faibles énergies, en-dessous de 10 keV (correspondant à un parcours de l'ordre de 2 μ), on observe une création retardée que l'on peut associer à la création de trous libres par annihilation de triplets, plus précisément, à la lumière d'expériences récentes (§ II.3.5), au dépiégeage par les triplets des trous piégés au voisinage de l'électrode. Le fait que cette composante du courant disparaisse pour des électrons incidents d'énergie supérieure, prouve qu'alors les triplets ne jouent plus de rôle. Est-il possible alors que le courant excédentaire soit dû au dépiégeage de porteurs par les singulets ? Les expériences de scintillation sous irradiation X comme celles de PERKINS [11] ont montré qu'il est créé environ 1 singulet pour 50 eV déposés. Si la différence entre les résultats A ou B, et C est due à ce processus, 10 % des singulets doivent disparaître en dépiégeant des porteurs ce qui exige, puisqu'on trouve le même rendement pour les trous et les électrons,

$$\gamma_{SH}\,\overline{n_{Hp}} = \gamma_{SE}\,\overline{n_{Ep}} \simeq 10^{-1}\,\tau_f^{-1}$$

où $\overline{n_{Hp}}$ et $\overline{n_{Ep}}$ sont des densités moyennes de porteurs piégés dans la région de surface, qui doit s'étendre au moins sur 30 à 40 μ pour expliquer la constance du rendement. $\tau_f^{-1} \sim 10^8 s^{-1}$ car la réabsorption en surface n'est pas complète. Si on admet (cf § II.3.5.)

$$\gamma_{SH} = \gamma_{SE} = 10^{-8} cm^3 s^{-1}$$

il vient

$$\overline{n_{Hp}} = \overline{n_{Ep}} = 10^{15} cm^{-3}$$

et en supposant la zone de dépiégeage profonde de 30 μ ou $3\ 10^{-3}$cm (pour affecter toute la trace de l'électron incident), il faut une charge à chaque électrode

$$Q_H = Q_B = 5\ 10^{-7} Cb/cm^2$$

indépendante du champ (sinon le rendement observé dépendrait du champ). Une telle densité de charge engendre un champ électrique de $2\ 10^6$V/cm très supérieur à tous les champs appliqués.

En résumé, il ne paraît guère possible d'expliquer les rendements observés par un processus de dépiégeage de porteurs. Un processus de création extrinsèque par ionisation d'impuretés neutres est totalement à rejeter car son rendement est $< 10^{-3}$, donc inférieur au rendement observé.

On peut encore imaginer de jouer sur la recombinaison au voisinage de la surface, mais on montre aisément que cela ne peut pas non plus expliquer que les résultats de (9) et (10) soient anormalement élevés. Voir appendice III.3.C.

Il ne reste plus alors qu'à supposer que c'est l'ionisation elle-même qui est anormalement efficace au voisinage de la surface. Mais cela impliquerait un rendement initial 5 à 8 fois plus efficace qu'en volume, et l'énergie nécessaire à la création d'une paire en volume étant dans tous les milieux organiques de l'ordre de 25 eV, il faudrait un profond changement des mécanismes mêmes d'interaction électron-molécule.

On peut donc conclure ce paragraphe b) en disant qu'on ne trouve aucun mécanisme qui aurait pu accroître le rendement observé en A et B au point de masquer le phénomène intrinsèque, réel, de la recombinaison géminée observée par HUGUES. Cette conclusion négative évidemment ne prouve rien. Elle peut signifier seulement que la cause profonde de la différence nous a échappé.

c) Il nous reste à nous demander si au contraire HUGUES n'aurait pas sous-estimé son rendement, en dehors d'une erreur sur l'énergie déposée ou la qualité du rayonnement que nous avons discutée en a). Aucune cause d'erreur qui expliquerait un facteur 4 ou 5 dans les rendements n'apparaît à l'évidence. En particulier, HUGUES a mesuré la vitesse d'accumulation des charges aux temps très courts où cette vitesse n'est encore affectée ni par le piégeage, ni par la recombinaison et est constante. De cette vitesse, il déduit des densités de charges créées en parfait accord avec l'équation d'ONSAGER (fig. III,5). D'après les valeurs qu'il donne, le nombre de charges créées est toujours très inférieur à la charge d'espace, et la dose semble assez faible pour que les interactions entre traces, qui réduiraient la charge collectée, soient négligeables.

Ici encore, cette conclusion négative ne prouve rien. Mais nous en sommes ramenés au début de cette discussion, c'est-à-dire face à des résultats contradictoires, dont aucun ne peut être éliminé par une simple critique externe. Il se peut que le problème ne puisse être résolu que par la réalisation de nouvelles expériences, soit que des expériences déjà faites soient répétées par d'autres chercheurs, soit que des conditions nouvelles soient utilisées. En particulier, la mesure de la conductivité induite par des électrons engendrés en volume par la radioactivité de ^{14}C serait très instructive, puisqu'elle réaliserait une excitation par des électrons en volume, donc dans les conditions que HUGUES a cherché à réaliser.

Il est certain cependant que le modèle d'ONSAGER appliqué à des paires isolées, utilisé par HUGUES pour interpréter ses résultats, ne peut convenir, car il néglige les phénomènes de corrélation et de recombinaison en colonnes que nous avons mis en évidence dans leur principe, et qui concernent plus de 50 % des paires créées.

III.2.5. Informations apportées par la scintillation

Les rayons X, les électrons ou particules incidents ne créent pas seulement des porteurs dans l'Anthracène. Leur principal effet est l'émission de photons, connue sous le nom de scintillation et utilisée depuis longtemps en physique nucléaire [30].

Dans un paragraphe ultérieur de ce chapitre (§ III.4), nous reviendrons sur ce phénomène de scintillation pour lui-même. A présent nous ne considérons que les propriétés utiles au problème du choix entre recombinaison géminée et recombinaison "en colonnes".

Nous avons déjà mentionné le travail de PERKINS [11] qui a étudié la scintillation de l'Anthracène excité par des impulsions X analogues à celles utilisées par HUGUES [12].

Anticipant sur la discussion ultérieure, nous pouvons dire qu'il y a une grande différence entre recombinaison géminée de paires isolées et recombinaison en colonnes. (cf Appendice III.2.B § 2 et § III.4). En bref, la recombinaison géminée d'une paire engendre essentiellement un exciton singulet, car le phénomène est trop rapide pour permettre une modification du spin total de la paire qui est 0, l'état fondamental étant singulet ; cette affirmation n'est absolument exacte que si la fission $S_1 \rightarrow T_1 + T_1$ est négligeable, et ce n'est pas tout à fait le cas. Cependant, l'efficacité de la fission paraît être $< 0{,}2$ [19], si bien que le nombre de triplets ainsi engendrés doit être inférieur à la moitié des singulets existants. Au contraire, dans la recombinaison en colonnes, électron et trou provenant de paires engendrées dans des événements distincts, il n'y a aucune condition sur leur spin, et les vitesses de création des excitons par recombinaison sont, comme dans l'électroluminescence, dans le rapport 3 triplets pour un singulet [31]. En fait, comme les excitons responsables de la fluorescence ne sont pas tous engendrés par recombinaison, mais qu'au contraire un certain nombre de singulets sont engendrés directement (le nombre de triplets engendrés directement est faible ou négligeable), les rapports singulet/triplet observés seront un peu plus grands que 0,33 et 2 respectivement. On montre plus loin que ces rapports ne sont pas sensiblement modifiés par les interactions d'excitons dès lors que les électrons primaires, ou Compton, utilisés, ont des énergies $\geq$ 10 keV. Au-dessous de 10 keV en revanche, l'annihilation des singulets par interaction S-T tend à faire décroître ces rapports. En effet, la densité d'énergie déposée dans la trace cylindrique et donc la densité

de triplets, croît lorsque l'énergie totale déposée dans cette trace décroît (cf III.4).

Dans ses expériences, PERKINS utilise des X de 50 à 600 keV, d'énergie moyenne 220 keV. L'effet de l'interaction S-T est donc négligeable. Il trouve un rapport des densités singulet/triplet = 0,7 et ceci démontre que la recombinaison géminée des paires isolées ne peut pas être la cause principale de disparition des porteurs. Comme nous le verrons au § III.3 ceci ne suffit pas à prouver que les mesures de HUGUES sont erronées. Cela prouve cependant que le modèle de recombinaison en colonnes exposé ci-dessus est applicable à l'Anthracène, même s'il ne suffit pas à expliquer toutes les observations. Il est développé et modifié en ce sens au § III.3.

III.2.6. Création de porteurs par des particules plus lourdes

Notre modèle s'applique aussi en principe au cas des particules de fort TEL ayant une trace continue et rectiligne. C'est même là que ses prédictions sont les plus simples, puisque les formules (III,2) et (III,4)

$$N \sim \frac{4\pi\Omega}{R^2}\lambda \sim 2\pi\epsilon\epsilon_0 kT\lambda e^{-2}$$

ne contiennent que des quantités mesurables indépendamment. Ce serait l'occasion d'une part de vérifier les relations de N avec ϵ, T et λ d'autre part d'étudier les corrections à appliquer à ce modèle ultra-simplifié pour tenir compte plus exactement de la cinétique aux temps courts ou des phénomènes de recombinaison et d'entraînement aux temps longs.

Le temps et les moyens matériels nous ont manqué pour entreprendre ces études, et le seul travail publié à ce sujet, à quoi nous pouvons comparer notre modèle, est celui de HUBER et SCHARMANN [11]. Ils ont utilisé des impulsions de protons de 700 keV, dont la trace a une longueur d'environ 11,5 μ [32], et calculent un rendement de l'ordre

de 1 paire pour 10 keV, mais par extrapolation seulement, car ils n'ont pas pu atteindre la saturation et le nombre de porteurs collectés croît encore rapidement aux champs les plus élevés utilisés, de l'ordre de 10^4V/cm. Ils travaillent en effet à des doses élevées, et la recombinaison bimoléculaire entre traces est importante dans la région de création. En outre, ils utilisent des impulsions répétitives, ce qui a pour effet d'engendrer une charge d'espace qui perturbe les mesures, comme pourrait le montrer le fait que la charge collectée devient nulle à 1 kV/cm.

L'application de la formule donne une paire pour 4 keV environ. Compte tenu des remarques précédentes et du fait que nous savons que la formule surestime le rendement car elle néglige toute recombinaison dès que la diffusion est dominante, on peut considérer l'accord comme satisfaisant.

Cependant, la direction moyenne des traces est parallèle à la direction du champ extérieur, et c'est dans cette configuration que la recombinaison est la plus efficace, si bien que le rendement observé paraît au contraire un peu fort. Peut-être y a-t-il ici unefaible contribution de création extrinsèque dans la région de surface perturbée par les protons. A ce sujet, il faut remarquer que la variation du rendement avec la température ne suit pas la loi simple $N \propto T$; de 250 à 300°K on observe une variation qui peut s'exprimer soit en exp - 0,06 eV/kT, soit comme une variation linéaire en T s'extrapolant à zéro à 160°K, soit encore comme une variation en T^2 environ. On manque d'éléments pour discuter cette observation qui rappelle celle qu'on fait avec des électrons, lorsque le cristal n'est pas très pur et la région de surface perturbée (SANSAL, Thèse, non publiée).

III.3. POSSIBILITE DE L'EXISTENCE SIMULTANEE DES RECOMBINAISONS EN COLONNES ET GEMINEE. APPLICATIONS

III.3.1. Discussion générale et cas de l'Anthracène

Dans notre modèle de recombinaison en colonnes, nous tenons compte de l'interaction entre paires. Dans le cas d'un microvolume sphérique, ceci s'applique tant qu'il reste plus d'une paire. Notre calcul montre que ce seul phénomène peut rendre compte d'une diminution du nombre de paires libres d'un facteur > 10.

Aux temps plus longs, nous avons explicitement supposé que la diffusion a pris le pas sur la recombinaison. Cela revient à négliger l'interaction coulombienne entre charges. Or de même que la recombinaison en colonnes, la recombinaison géminée tire son efficacité de la faible constante diélectrique et du petit libre parcours moyen des porteurs. De ce point de vue, la théorie d'ONSAGER et la théorie de la recombinaison dans les gaz denses de LANGEVIN [33] sont équivalentes, et cela avait déjà été vu par ONSAGER lui-même.

Pour être cohérent, le modèle précédent exige que la distance moyenne électron-trou, lorsque la recombinaison en colonnes cesse d'agir, soit supérieure ou égale au rayon critique d'ONSAGER .

Considérons le cas d'un microvolume sphérique, où la recombinaison bimoléculaire cesse d'agir. La distance moyenne entre le dernier électron restant et le dernier trou est de l'ordre de grandeur du rayon initial de la sphère R_0 qui est sans doute supérieur à la distance moyenne de thermalisation r_0 des électrons. Nous avons vu que les résultats de SANSAL [10], interprétés dans le cadre du modèle de la recombinaison en colonnes, impliquent $R_0 \lesssim 150$ Å. Or dans l'Anthracène $r_c \gtrsim 150$ Å.

La dernière paire restant dans la sphère peut donc se trouver dans la même situation que celle étudiée par ONSAGER. Mais dans ce cas, électron et trou proviendront en général de paires initiales différentes, à cause de l'existence préalable de la recombinaison bimoléculaire.

Leurs spins ne seront donc pas corrélés, et leur recombinaison engendrera des singulets et des triplets dans la proportion de 1 à 3, comme la recombinaison bimoléculaire ordinaire. Leur probabilité de se séparer reste cependant soumise à une loi du type ONSAGER mais où R_0 a remplacé r_0

$$\left\{1+\frac{e^3}{2\varepsilon\varepsilon_0 k^2T^2}E\right\}\exp-\frac{e^2}{\varepsilon\varepsilon_0 kTR_0} \qquad (III,8)$$

et cette probabilité s'applique, non pas aux paires créées initialement, mais à celles qui échappent à la recombinaison en colonnes, c'est-à-dire que le nombre de paires engendrées dans un microvolume sphérique à bas champ est donné par le produit de (III,4) par (III,8) pourvu que $R_0 < r_c$, condition pour que (III,8) soit valable. Donc

$$n'_s = 3\varepsilon\varepsilon_0 kT R_0 \varepsilon^2 \left\{1+\frac{e^3}{2\varepsilon\varepsilon_0 k^2T^2}E\right\}\exp-\frac{e^2}{\varepsilon\varepsilon_0 kTR_0} \qquad (III,9)$$

Si $R_0 \ll r_c$, le comportement apparent de la photoconductivité suivra le modèle d'ONSAGER. Cependant, l'équation (III,9) et les considérations ci-dessus montrent que

- la recombinaison géminée ne s'applique pas immédiatement, mais après un temps de l'ordre de $R_0^2/4D$. Dans les liquides où le déplacement des charges est essentiellement un déplacement d'ions, ce temps est de 10^{-9} à 10^{-8} s. La constante diélectrique est donc, non pas la constante diélectrique optique, mais une valeur plus élevée, dans de nombreux cas proche de la valeur statique,

- la recombinaison géminée s'applique à une population de charges déjà réduite, ce qui la rendra apparemment plus efficace, donc conduira à calculer des κ_0 trop faibles,

- la distance initiale n'est plus seulement principalement déterminée par les processus de thermalisation des électrons de quelques

eV, mais surtout par les caractéristiques de l'interaction avec le milieu d'un électron de 100 à 1000 eV. En général, $R_0 \gg r_0$. En tout cas, de même que le rendement initial a disparu des équations, de même la génération ne peut plus être atteinte directement par de telles mesures.

Si $R_0 > r_c$, les conclusions du § III.2.2. restent valables et si $R_0 \sim r_c$, on observera un effet du champ beaucoup moins prononcé : R_0 n'est qu'une distance moyenne, et certaines paires échappent d'emblée à l'attraction géminée, d'autres se recombinent.

En plus de ces paires qui deviennent isolées par l'effet de la recombinaison bimoléculaire, il peut arriver qu'une paire soit engendrée assez loin des autres pour qu'on puisse la considérer d'emblée comme isolée. Dans ce cas, elle sera sujette à la recombinaison géminée mais la distance à considérer est r_0 , et non R_0 , et le produit de cette recombinaison sera certainement un singulet, si on néglige la fission (cf § III.2.4). Les mesures de PERKINS [11] nous donnent une limite supérieure du nombre de paires ainsi créées : supposant pour simplifier que la recombinaison bimoléculaire dans les microvolumes engendre des singulets et des triplets exactement dans le rapport 1/3, on déduit du rapport expérimental 0,7 que 20 % des paires sont engendrées isolées, et 80 % dans des grappes. Ceci n'infirme pas forcément l'affirmation de MOZUMDER et MAGEE [19] que 50 % de l'énergie de l'électron incident (primaire) est déposé dans des transferts de petites quantités d'énergie (glancing encounters), mais seulement que la probabilité d'ionisation des états ainsi créés est plus faible que pour des transferts plus importants.

Ces considérations suggèrent à nouveau que la recombinaison géminée joue un rôle mineur pour expliquer le rendement de collection de charges dans l'Anthracène à 300°K. L'incertitude de la situation du côté expérimental rend superflu tout essai de calcul de la probabilité qu'ont les paires isolées d'échapper à la recombinaison géminée. On peut donner un exemple du type de raisonnement possible, en partant, sans en discuter la validité, de l'observation de SANSAL [10] que dans ses expériences la variation de Y avec $\mathcal{E}$ donne un rapport $\frac{\text{pente}}{\text{ordonnée à l'origine}}$ inférieur ou égal à 0,4 fois la valeur d'ONSAGER.

Si on admet que $R_0 > r_c$ si bien que la partie du courant due aux paires engendrées dans les grappes est, dans la théorie simple, indépendante du champ, la totalité de la variation de Y avec $\mathcal{E}$ est due à la variation de la contribution au courant des paires isolées, contribution qui suit la loi d'ONSAGER, et vaut donc au maximum 40 % du courant total. A contrario, au moins 60 % de ce courant provient des paires engendrées dans les grappes, ce qui justifie a posteriori que nous ayions négligé précédemment (§ III.2.2) les paires isolées.

Cependant, lorsque T décroît, finalement $e^2/\varepsilon\varepsilon_0 kT \gg R_0$ et quelle que soit l'étendue de la grappe, la théorie d'ONSAGER finira par s'appliquer aux paires dans les grappes. Ceci restreint les conclusions du § III.2.2 et III.2.B aux températures assez élevées ; encore une fois, si on accepte les résultats de SANSAL (fig. III,4), la théorie de III.2.2 semble applicable au-dessus de 140°K. Au-dessous, on ne peut plus prévoir, comme on le faisait dans III.2.B, un rendement indépendant de T, car l'effet de la recombinaison par paires, se faisant sentir, finira par imposer une décroissance plus ou moins rapide. Il n'existe aucune vérification de cette prédiction pour l'instant.

En outre, il est difficile, même dans le modèle d'ONSAGER, de prédire quelle doit être la variation du rendement avec la température. Comme la température T apparaît explicitement dans l'expression de r_c, et que x_0 traduit l'effet de processus d'émission de phonons dont on suppose qu'ils doivent peu varier avec la température, la plupart des chercheurs ont supposé implicitement ou explicitement x_0 constant [34]. Cette idée est très criticable, et dans le cas de l'excitation de l'Anthracène par des photons U.V. les résultats expérimentaux suffisent à prouver qu'elle n'est pas fondée, sans donner d'indication précise sur la loi $x_0(T)$ [29][35]. Il est probable que x_0 croît si T décroît, selon une loi inconnue. Ceci peut se répercuter sur R_0.

Il faut encore remarquer que cette analyse suppose implicitement que les propriétés de transport des porteurs restent inchangées, c'est-à-dire qu'à aucun moment le transport essentiellement incohérent observé à 300°K cède la place à un transport cohérent. En l'absence de toute information, ceci constitue une hypothèse ad-hoc.

III.3.2. Application à d'autres milieux

Les discussions des § III.2.2 et III.3.1 sont dans leur principe tout à fait générales. Leurs conclusions doivent donc s'appliquer à tous les milieux où les hypothèses de départ sontvalables et ces hypothèses, outre le caractère "granuleux" de la trace, sont les mêmes que dans le modèle d'ONSAGER.

Nous pouvons donc tenter d'appliquer nos conclusions aux autres milieux organiques dont la conductivité sous rayonnement a été étudiée. Il s'agit essentiellement des liquides organiques, et surtout des hydrocarbures aliphatiques. Dans ces milieux, cette conductivité est en général discutée à partir du modèle de ONSAGER, en supposant implicitement les paires isolées, bien qu'il soit clair pour tous que cette approximation doit être erronée.

Au moment où est rédigé ce travail, cette extension n'a pu être menée à bien. En outre, elle serait plutôt l'affaire des radiochimistes. Cependant, l'idée exposée ci-dessus, et en quelque sorte résumée par l'équation (III,9), paraît pouvoir être appliquée à trois problèmes :

a) Génération des états triplets. Comme nous l'avons vu ci-dessus, la considération de paires isolées ne permet pas d'expliquer la formation d'états triplets, sauf par fission ou croisement intersystème des singulets engendrés directement ou par recombinaison.

Une méthode fréquente d'étude est la radiolyse pulsée de solutions d'hydrocarbures aromatiques dans des hydrocarbures saturés comme le cyclohexane [34]. Dans ce cas, l'électron est en général piégé sur un aromatique et la recombinaison se fait directement sur la molécule aromatique, qui est portée dans l'état singulet ou triplet, suivant l'état de spin de la paire. Cette opération de recombinaison est ici un peu plus faible. BAXENDALE [36] a montré que la somme du rendement en triplets G(T) et du rendement en singulets G(S) est égale au rendement en anions, c'est-à-dire que les triplets et singulets observés proviennent exclusivement de la recombinaison. Il trouve en outre que les rendements initiaux, c'est-à-dire après recombinaison

mais avant croisement intersystème, sont dans le rapport $G_o(T)/G_o(S) \sim 2$ ce qui est naturel dans le modèle du § précédent où la majorité des paires sont créées dans des grappes. Mais ici comme $r_c \gg R_0$ les ions qui échappent à la recombinaison en colonnes se recombinent tous par paires. La proportion de paires créées isolément semble être la même que dans l'Anthracène pur. Ce résultat est encourageant pour l'application de nos idées à des problèmes de radiolyse.

b) Rendement en paires libres G_{fi}. On peut mesurer le nombre d'électrons produits dans un liquide organique par irradiation, soit directement en mesurant la conductivité induite [37][38], soit en mesurant l'absorption par les ions négatifs formés transitoirement si un accepteur d'électrons présent, par exemple un hydrocarbure aromatique, piège quantitativement les électrons créés [39], soit enfin en dosant le produit d'une réaction chimique de l'électron sur un soluté convenable : les deux réactions qui ont été utilisées avec le plus de succès sont la production de N_2 à partir de N_2O [40], et la production de radicaux méthyle $CH_3^{\cdot}$ à partir de Bromure de Méthyle CH_3Br [41]. Correctement appliquées, ces méthodes donnent des résultats semblables.

Le rendement G_{fi} semble être sensible à trois paramètres : la température, la constante diélectrique, et la forme générale, plus ou moins globulaire, de la molécule. Nous reviendrons sur ce dernier problème en c).

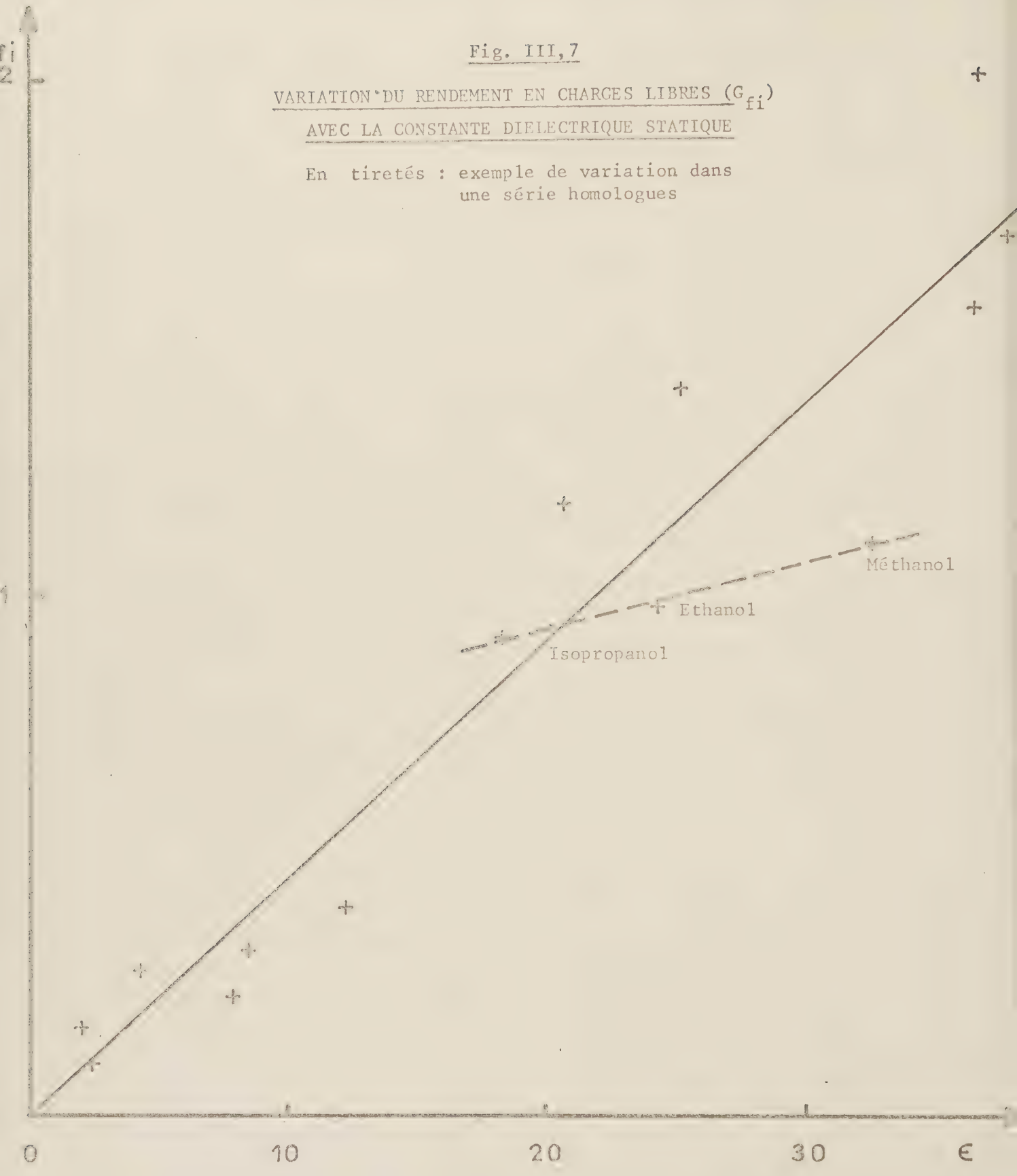
La variation de G avec ϵ est généralement discutée dans le modèle d'ONSAGER : on écrit $G = G_0 \exp - r_c / r_0$ et on se donne une valeur de G_o, déterminée à partir de mesures en phase gazeuse où la recombinaison est absente, par exemple $G_o = 4,3$ ou 1 paire pour 23 eV, mesuré par HEISELS [42]. La température et la constante diélectrique entrent explicitement dans r_c, mais peuvent figurer implicitement dans r_0. Le problème du choix de la distribution de valeurs de r_0 n'est pas résolu, car les formes proposées (gaussienne, etc...) l'ont été a priori, sans référence aux lois physiques de la thermalisation des électrons de faible énergie, lois qui sont inconnues. Par exemple, SCHMIDT et ALLEN [38][43] arrivent à reproduire les valeurs expérimentales de G_{fi} dans les hydrocarbures aliphatiques non branchés, en supposant une

Fig. III,7

VARIATION DU RENDEMENT EN CHARGES LIBRES (G_{fi})

AVEC LA CONSTANTE DIELECTRIQUE STATIQUE

En tiretés : exemple de variation dans une série homologues



distribution gaussienne des r_0 , dont la moyenne varierait comme l'inverse de la densité d , qu'on varie la température ou qu'on passe d'un corps à l'autre. Ils ne considèrent pas de variation explicite en fonction de ϵ qui varie en $1 + ad$.

Cependant, il s'agit là de corps très voisins, dont les constantes diélectriques ne varient pas de plus de 20 %. Des études ont été faites sur des composés dont ϵ varie de moins de 1,8 , le n-Butane [38] à d'autres où ϵ atteint 180, comme la N-Méthylformamide [39]. Si on exclut toujours les molécules globulaires, on observe que $G_{fi} \propto \epsilon$ jusque vers $\epsilon \sim 40$ où $G_{fi} \sim 2$ (fig. III,7), après quoi G_{fi} se sature. Une telle relation est une conséquence naturelle de l'équation (III,9) si l'exponentielle n'est pas trop petite, c'est-à-dire si R_0 est assez grand, ce qui est possible même si G_{fi} est très petit, comme nous l'avons vu. En revanche, dans le modèle d'ONSAGER simple avec $r_c / r_0 \gg 1$, cette variation linéaire est difficile à comprendre : $r_0 / r_c \propto \epsilon f(G)$ où $f(G)$ est la variation de r_0 avec ϵ (dans tous les matériaux de la fig. III,7, la densité varie d'un facteur inférieur à 2), et la variation de G avec ϵ observée implique $f(\epsilon) \neq \epsilon^{-1}$ loi pour laquelle on ne voit pas de justification physique. En effet, le ϵ qui apparaît dans les équations telles qu'elles sont utilisées, et aussi dans la fig. III,7 est la constante diélectrique statique ; cela est normal dans l'équation (III,9) puisque les phénomènes de recombinaison dans la trace prennent un temps de l'ordre de 10^{-8}s à 10^{-9}s.

Mais cela ne se comprend pas s'agissant de la thermalisation, qui prend un temps de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-12} s.

En résumé, on peut donc voir dans les remarques des paramètres a) et b) une indication de la validité générale du modèle. Le temps nous a manqué pour poussercette étude plus loin, en particulier pour essayer de tirer du modèle des valeurs quantitatives, ou encore l'appliquer aux cas où une réaction chimique est en compétition avec la recombinaison.

c) Variations de G_{fi} avec la forme de la molécule

On a découvert récemment que la mobilité des électrons - non celle des trous - ainsi que la valeur de G_{fi} croissent considérablement avec le caractère globulaire de la molécule. Le cas le plus spectaculaire et le mieux étudié est celui des Pentanes, où, du n-Pentane au Néopentane, μ^- varie de 0,1 à 10^2, et G_{fi} de 0,1 à 0,9 à 20°C [44] [45] [37]. De même dans le Méthane G_{fi} = 0,8 à 120°K [46], et dans le Tétraméthylsilane $Si(CH_3)_4$ [44]. Ces deux propriétés sont en général conjointement "expliquées" comme suit [37] : d'après MOZUMDER et MAGEE [6], un électron chaud perd très rapidement toute son énergie à l'exception de quelques dizièmes d'eV par excitation de vibrations moléculaires. Il est alors ramené à un état "subvibrationnel", dans lequel la thermalisation procède par émission de phonons, et est beaucoup plus lente. Il parcourt alors, avant thermalisation, 50 Å dans le n-Pentane, 150 Å dans le Néopentane. Les valeurs élevées de μ^- et G_{fi} sont donc dues à un plus faible couplage électron-phonon dans le second cas. L'existence d'une telle corrélation est loin d'être évidente : μ^- élevé signifie faible probabilité de diffusion des électrons thermiques par les phonons ; G_{fi}, ou r_c, élevé, signifie une faible probabilité d'émission des phonons par les électrons chauds.

Qu'en est-il dans le modèle présenté ci-dessus ? Les équations (III,3) et (III,4) ne dépendent pas des propriétés de transport des porteurs, et donc ne prévoient pas de relation directe entre μ et G. Mais si le libre parcours moyen des porteurs thermiques est assez grand, $\mathcal{R}$ est inférieur à sa limite de Langevin, et le rendement N_s supérieur à la valeur (III,4) dont (III,9). Comme aussi bien la masse effective m^* que la structure de bande du Néopentane liquide sont inconnues, nous ne pouvons déduire le libre parcours moyen de la mobilité. Cependant, la section efficace de capture n'est sans doute pas suffisamment réduite pour expliquer l'augmentation de G_{fi}. En effet, appliquant la formule simple pour une diffusion par les photons acoustiques

$$\mu = 4/3\, e\lambda\, (2\pi m^* kT)^{-1/2}$$

on trouve $\lambda \sim 10^2$ Å pour $\mu \sim 10^2 cm^2/Vs$ avec $m^* \sim 1$ à 300°K. Donc on a encore $\lambda < r_c$. Mais le traitement d'ONSAGER cesse sans doute d'être

valable, car le processus de recombinaison géminée ne peut plus être traité comme un mouvement Brownien dans un champ de force.

Il semble donc, sous réserve d'une mesure directe de $\mathcal{R}$, que la variation des propriétés de transport des porteurs thermiques, qui seuls interviennent dans notre modèle, ne sera pas suffisante pour expliquer la variation de G_{fi}, et qu'il faudra également admettre une variation de l'efficacité de l'interaction des électrons chauds avec le milieu, entraînant une variation de R_0. Mais en raison de la décroissance de $\mathcal{R}$, une variation de R_0, inférieure à celle qui est nécessaire dans le modèle d'ONSAGER simple, sera sans doute suffisante : l'équation (III,9) montre que si R_0 est multiplié par α, toutes choses égales par ailleurs, N_s est multiplié par

$$\zeta = \alpha \exp \frac{e^2(\alpha - 1)}{\varepsilon \varepsilon_0 k T R_0}$$

et si $R_0 = \frac{1}{2} r_c$ $\alpha = 2$ $\zeta = 2,6$

Ce qui, avec un facteur 2 sur $\mathcal{R}$ ferait un facteur > 5 sur G_{fi}. Les données expérimentales ne permettent pas d'en dire plus pour l'instant.

III.3.3. Conclusions

Nous nous sommes appuyés, dans ce Chapitre, sur les résultats de trois types d'expériences :

1) l'émission secondaire, qui prouve
   a) que l'énergie de création de paire est < 75 eV
   b) que donc la plupart des charges disparaissent par recombinaison avant de pouvoir être collectées aux électrodes
   c) qu'au moins une partie des électrons créés s'éloignent de plus de 80 Å de leur lieu de création avant thermalisation

2) la scintillation, qui prouve
   a) que la plupart des excitons engendrés sont le produit de la

recombinaison de porteurs, c'est-à-dire que peu d'excitons sont créés directement, donc que, si des états superexcités sont formés, leur autoionisation est un phénomène très probable

b) que la recombinaison n'est pas principalement géminée, c'est-à-dire qu'en moyenne un électron ne se recombine pas avec son trou "parent"

3) la conductivité, qui donne des résultats contradictoires suivant qu'on excite le cristal avec des électrons ou des rayons X.

La recombinaison "en colonnes" que nous avons étudiée existe certainement, dès lors qu'il existe des grappes. Son existence et son rôle dominant sont prouvés par 2).

Par conséquent, les expériences de conduction sous irradiation par des X ou β sont incapables de donner les rendements initiaux ni l'effet sur ces rendements de la recombinaison initiale.

Cependant la recombinaison en colonnes n'est pas seule en jeu : si les dimensions des grappes sont assez petites, l'interaction de la dernière paire restante suivra une loi du type de celle d'ONSAGER. Ces considérations s'appliquent à tous les matériaux de faible constante diélectrique.

Les résultats suggèrent cependant que la thermalisation des électrons est très rapide. Si $R_0 > r_0$, comme il semble que dans l'Anthracène $R_0 \lesssim 150$ Å, on doit admettre que pour des paires de faible énergie, la recombinaison initiale est très probable.

Les résultats du Chapitre II
- faible rendement de conductivité
- faible énergie d'activation

suggèrent alors que r_0 croît quand la température décroît. Les mesures ne s'étendent pas sur une gamme suffisante pour donner une idée de la loi de variation de r_0 avec T, et donc aucun traitement quantitatif du problème n'est possible.

III.4. SCINTILLATION DE L'ANTHRACENE. EFFET DES INTERACTIONS D'EXCITONS

L'effet le plus spectaculaire du passage d'un électron ou d'une particule dans un cristal d'Anthracène n'est pas la conductivité induite, mais l'émission de lumière, dont le spectre est identique à celui de la fluorescence du cristal, et qui a reçu le nom de scintillation. La scintillation a été beaucoup utilisée en physique nucléaire pour la détection des particules [30].

Or nous venons de voir

- qu'un grand nombre de paires sont créées par le passage de la particule. Une partie au moins de la scintillation doit provenir de la recombinaison de ces paires

- que l'énergie déposée est préférentiellement concentrée dans de petits volumes. Dans ceux-ci, la densité d'excitons est élevée, et on peut se demander quel sera l'effet des interactions bimoléculaires de ces excitons, analogue à la recombinaison bimoléculaire des porteurs, qui joue un rôle si important.

Nous allons dans ce paragraphe examiner qualitativement quelques conséquences de ces faits sur le rendement (eV déposés par photon émis) et la cinétique de déclin de la scintillation excitée par le passage d'une particule. En III.4.1 nous rappelons quelques propriétés de l'Anthracène, qui seront utiles dans la suite de l'analyse.
En III.4.2 nous discutons qualitativement les différentes étapes de la scintillation, dans le cas des particules autres que les électrons, et nous montrerons le rôle essentiel de l'interaction S-T, dont les précédents auteurs n'ont jamais tenu compte.

Cette discussion aurait pu être rendue plus quantitative mais le temps a manqué pour cela.

Nous avons cherché à limiter les renvois aux paragraphes précédents. Ceci nous a amené à certaines répétitions.

III.4.1. Rappel des propriétés de l'Anthracène utiles à l'analyse de la scintillation

Création de paires

- Un électron d'énergie initiale E parcourt dans l'Anthracène avant d'être thermalisé une distance R

$$R = 46_D E^{1,65}$$

si R est en Angström et E en keV, au moins si E > 1 keV (cf III.2.A) et E < 100 keV [17][18].

- L'énergie nécessaire à la création initiale d'une paire est de l'ordre de 30 eV, bien que le gap soit seulement de 3,7 eV. La plupart de ces paires disparaissent par recombinaison bimoléculaire, engendrant des excitons dans la proportion 1 singulet pour 3 triplets [31]. La lumière de recombinaison n'est autre que la fluorescence des singulets ainsi engendrés, soit directement, soit par l'intermédiaire de l'annihilation triplet-triplet.

Interaction entre excitons

- Les excitons peuvent réagir entre eux dans des réactions bimoléculaires. Nous venons de citer l'annihilation T-T, dont la constante de vitesse est $\gamma_{TT} \simeq 3\ 10^{-11} cm^3 s^{-1}$ [47]. Une fraction $\simeq 0,22$ [48] des collisions T-T engendre un singulet.

- Nous avons vu au Chapitre II que les singulets peuvent également interagir avec une constante $\gamma_{SS} \simeq 3 \pm 2\ 10^{-8} cm^3 s^{-1}$ la réaction conduisant apparemment à l'extinction d'un des singulets [49][50]. De même, les singulets peuvent être détruits par l'interaction S-T de constante $\gamma_{ST} = 7 \pm 4\ 10^{-9} cm^3 s^{-1}$ [51][52].

- L'énergie mise en jeu dans les interactions S-S et S-T est suffisante pour engendrer une paire électron-trou, mais nous avons vu que la probabilité que cette paire se sépare est $\sim 10^{-4}$, et nous négligerons ce processus.

Diffusion des excitons

Comme dans le cas des porteurs, la diffusion hors du volume excité va s'opposer à l'annihilation bimoléculaire des excitons.

- Le coefficient de diffusion des excitons triplets $\mathcal{D}_T$ est bien connu. Dans le plan (a,b) il est presque isotrope : $\mathcal{D}_T = 1,5 \pm 0,5\ 10^{-4} cm^3 s^{-1}$ (53) et varie peu avec T (54). Perpendiculairement à (a,b) il est beaucoup plus faible, certainement $< 1,5\ 10^{-5}$ (52), peut-être $< 10^{-6}$ (55).

- Le coefficient $\mathcal{D}_S$ des singulets est connu avec moins de précision. Il est de l'ordre de quelques $10^{-3} cm^2 s^{-1}$ et faiblement anisotrope (56).

Toutes ces valeurs sont nettement plus petites que les valeurs correspondantes $\mathcal{R}$, $\mathcal{D}$ des porteurs.

III.4.2. Discussion qualitative de la scintillation engendrée par une particule chargée incidente dans une direction quelconque

Processus primaires

Une particule non-relativiste rapide comme un proton ou un alpha de quelques MeV, perd son énergie dans un cristal d'Anthracène principalement par collisions inélastiques avec les électrons du milieu, ce qu'on appelle les "pertes par ionisation", bien qu'elles incluent aussi bien en principe les excitations d'électrons qui ne conduisent pas à ionisation. L'énergie transférée d'une particule d'énergie E_i et de masse m_i et dont la vitesse avant l'interaction est v_i, à un électron initialement au repos, peut avoir n'importe quelle valeur de 0 à $2m\ v_i^2 = 4 \frac{m}{m_i} E_i \ll E_i$ où m est la masse de l'électron au repos, si bien que la particule n'est pratiquement pas défléchie et sa trace est rectiligne (la déflection, si faible soit-elle, est cependant importante en situation de canalisation de la particule) ; l'électron reçoit une impulsion perpendiculaire à la direction de cette trace.

L'énergie transférée à l'électron est rarement importante, observation qui permet d'approximer la région du cristal excitée par le passage de la particule, par un volume cylindrique de rayon R_o et de longueur λ, celle du parcours de la particule, d'où s'échappent quelques électrons de plus grande énergie (rayons δ), qui engendrent des régions excitées distinctes de la trace principale.

L'excitation par des <u>électrons</u> peut être traitée de même : si l'électron a une énergie assez faible $E_e \lesssim 3$ keV dans l'Anthracène les collisions sont si fréquentes que la région excitée est continue, formant une source de cylindre tortueux, car l'électron "secondaire" peut maintenant recevoir une énergie comparable à celle de l'électron "primaire", et être éjecté dans n'importe quelle direction (bien entendu, il faut aussi tenir compte de l'échange). La densité d'énergie déposée dans ce volume, et donc les densités de porteurs et d'excitons qu'on y trouvera, sont cependant beaucoup plus faibles qu'autour de la trace d'une particule plus lourde. Si $E_e > 3$ keV, l'énergie est préférentiellement déposée dans des petits volumes isolés, qu'on pourra grossièrement supposer sphériques et le parcours de l'électron incident n'est pas rectiligne.

Ces considérations s'appliquent également aux électrons excités par une particule incidente. On voit donc qu'on peut répartir ces électrons en trois classes, à quoi correspondront trois types de régions excitées, dans le cristal.

a) Des électrons de faible énergie, qui restent confinés dans le cylindre principal d'excitation autour de la trace de la particule.

b) De courtes régions cylindriques, à l'extrémité des traces des électrons plus énergiques, capables de sortir notablement du cylindre principal.

c) Des petits volumes sphériques où les électrons excités les plus énergiques déposent toute leur énergie en excès de 3 keV. De tels électrons, et de tels volumes, n'existent que si $4(m/m_i)E_i > 3$ keV, ou pour un alpha $E_i > 5{,}5$ MeV et pour un proton $E_i > 1{,}4$ MeV (voir ci-dessous P. 161 et suiv).

Bien entendu, ces distinctions n'ont qu'un sens statistique, et il pourra être difficile de classer sans ambiguïté un électron donné dans l'une des trois classes.

Evolution des électrons secondaires énergiques

Ces électrons peuvent perdre leur énergie cinétique de diverses façons : par création de paires électron-trou, ou d'excitons ; par transfert direct aux vibrations intra ou intermoléculaires, ou encore en provoquant des ruptures de liaison et des réactions chimiques, phénomènes que nous négligerons par la suite (voir Appendice III.4.A). On peut obtenir des informations directes sur les importances relatives de ces processus par bombardement du cristal par des électrons d'énergie comparable et étude de l'émission électronique secondaire (voir § III.2.1.) ou de la luminescence [56] ; ou encore par diffusion inélastique de ces électrons sur des molécules en phase vapeur.

Un certain nombre de singulets sont créés directement mais, semble-t-il, très peu de triplets [11]. Ceci est en accord avec les résultats de l'étude de la diffusion inélastique d'électrons de 100 eV sur le Benzène ou le Naphtalène en phase vapeur, où le rapport des probabilités d'engendrer un singulet ou un triplet est de 20 ou plus, dépendant de l'angle de diffusion [5].

Nous ferons donc dans la suite l'hypothèse qu'il n'y a pas de triplets engendrés directement pendant la thermalisation des électrons secondaires. La densité élevée de triplets nécessaire pour expliquer l'importance "composante lente" de la scintillation doit alors être engendrée ultérieurement. A la fin du processus de thermalisation, le cristal contient des électrons, des trous et des excitons singulets, ainsi que des phonons dont nous ne tenons pas compte (voir Appendice III.4.1) ; ils sont confinés dans de petits volumes, un peu plus grands que ceux où l'excitation primaire était contenue.

Ces étapes sont probablement trop rapides pour être observées, c'est le modèle dans son ensemble qui doit être éprouvé à ses conséquences.

Evolution des porteurs thermiques. L'étape de recombinaison

Nous savons (§ III.2.2 et III.3.2) que la recombinaison bimoléculaire est assez efficace pour faire disparaître 90 % des porteurs créés par bombardement électronique de l'Anthracène. Avec une particule plus lourde, la recombinaison sera encore plus complète, et le rendement apparent encore plus faible, comme le montre l'exemple de protons de 700 keV, qui ont été récemment étudiés [13].

La recombinaison de la quasi totalité des paires créées engendre des singulets et des triplets dans un rapport 1/3. Elle est terminée en un temps inférieur à $R_o^2/4\mathcal{D} \sim 2.10^{-11}$ s , sauf si elle est ralentie par un intermédiaire cinétique de durée de vie plus longue dans l'une des interactions bimoléculaires. Il n'est donc pas possible de distinguer les excitons ainsi créés de ceux qui ont été engendrés "initialement", c'est-à-dire directement par la particule. Pendant ce bref instant, l'interaction des charges qui subsistent et des triplets déjà créés n'a pas le temps de jouer un rôle notable.

Le rapport singulets/triplets peut être différent de 1/3 dans d'autres cristaux aromatiques. En particulier, tout processus d'interconversion singulet → triplet changera ce rapport. Le croisement inter système ("intersystem crossing") engendre un triplet à partir d'un singulet. La fission engendre deux triplets à partir d'un singulet. Ces deux processus sont très importants dans le Tétracène par exemple [57][58] alors qu'ils sont négligeables dans l'Anthracène.

A cet instant dans l'Anthracène on a donc engendré par recombinaison, ou directement dans le cas des singulets, un triplet pour 30 eV déposés, et un singulet pour 50 - 60 eV, si on tient compte de ceux qui ont été engendrés directement. La plus grande part de l'énergie déposée a donc déjà été transférée aux phonons.

L'étape rapide de la scintillation. Rôle des interactions entre excitons

Les étapes précédentes sont terminées en un temps ($\sim 10^{-11}$ s) très court devant la durée de vie radiative des singulets, réabsorption de la lumière de fluorescence exclue ($\sim 10^{-8}$ s). Très peu de lumière a été émise. On peut noter aussi qu'il n'y a pas encore de différence entre électrons et particules plus lourdes, la recombinaison des porteurs étant quasi-totale dans les deux cas. Nous savons cependant que les formes des signaux de scintillation dépendent assez de la nature de la particule pour en rendre la discrimination possible [31]. En outre, les rendements de scintillation dus aux particules autres que les électrons sont notablement plus faibles que ce qu'impliquent les chiffres de 30 eV par triplet et 60 eV par singulet.

Ceci est une conséquence des processus d'interactions entre excitons mentionnés ci-dessus. Une équation cinétique de la densité de singulets n_S raisonnablement complète peut s'écrire dans l'Anthracène :

$$\frac{\partial n_S}{\partial t} = \mathcal{D}_S \Delta n_S - \gamma_{SS} n_S^2 - \gamma_{ST} n_S n_T - n_S/\tau_f + \frac{1}{2}\beta \gamma_{TT} n_T^2 \qquad (III,10)$$

Dans d'autres matériaux, il faudrait ajouter en particulier un terme monomoléculaire non-radiatif $\beta_S n_S \gg n_S/\tau_f$ dû à la fission ou la conversion interne. De même pour les triplets.

$$\frac{\partial n_T}{\partial t} = \mathcal{D}_T \Delta n_T - \gamma_{TT} n_T^2 \qquad (III,11)$$

leur décroissance monomoléculaire $-\beta_T n_T$ restant négligeable pendant toute la durée de la scintillation dans un cristal pur. Nous avons supposé que, par raison de conservation de spin, l'interaction S-T ne fait pas disparaître les triplets. Comme la densité initiale de triplets est dans notre cas supérieure à celle des singulets, cette hypothèse n'a pas d'influence déterminante sur les résultats.

On néglige les interactions mettant en jeu plus de deux excitons, hypothèse criticable dans la mesure où la distance d'interaction est supérieure à 20 Å, mais sans influence sur la suite, puisque ces

processus à plusieurs corps ne feraient qu'accélérer le déclin des excitons singulets, alors que nous verrons que les termes considérés suffisent à assurer une extinction complète. On néglige aussi la réabsorption des photons de fluorescence par le cristal, qui a lieu hors de la trace, et dont le rendement quantique expérimental tient compte. Il faudrait l'inclure si on cherchait à calculer la cinétique de déclin de la lumière émise hors du cristal, et pas seulement des rendements. On peut montrer enfin que l'absorption des photons par les excitons est négligeable, ainsi que le piégeage, aux temps courts ici considérés.

Si on caractérise une région excitée par une longueur R_o qui est, soit le rayon du cylindre entourant la trace principale, soit le rayon d'un quelconque microvolume approximativement sphérique ("spur"), on peut introduire un temps de relaxation caractéristique dû à la diffusion, qui serait approximativement le temps au bout duquel la densité à la frontière de la zone excitée aura décru de moitié par l'effet de la diffusion seule, soit $R_o^2/4\mathcal{D}_S$ et $R_o^2/4\mathcal{D}_T$ pour les singulets et les triples respectivement. Prenant $R_o \approx 1{,}5\ 10^{-6}$ cm il vient $R_o^2/4\mathcal{D}_S \gtrsim 6\ 10^{-10}$ s et $R_o^2/4\mathcal{D}_T \gtrsim 4\ 10^{-9}$ s.

Considérons d'abord dans l'équation (2) le terme S-S seulement. La compétition entre diffusion et annihilation bimoléculaire est la même que pour la recombinaison des porteurs, et le même raisonnement conduit à la formule $N_S \approx (4\pi\mathcal{D}_S/\gamma_{SS})\lambda$ pour une trace cylindrique continue de longueur λ, et $N_S \approx (4\pi\mathcal{D}_S/\gamma_{SS})(4R_o/3)$ pour une sphère de rayon R_o, c'est-à-dire avec les valeurs choisies pour $\mathcal{D}_S$, et γ_{SS} : $N_S \approx 10^2\lambda$ et $N_S \approx 10^{-2}R_o$ si λ est en microns et R_o en Angström, donc $N_S \approx 10^4$ dans la trace d'un alpha de 5 MeV et $N_S \approx 1$ ou 2 pour un microvolume typique. Comme tous les phénomènes d'annihilation subséquents sont négligés, ces chiffres sont un peu grands. Bien entendu, si le nombre de singulets est initialement inférieur à ces valeurs, l'interaction S-S ne joue pas de rôle. Ce calcul aboutirait à 1 photon émis pour 500 - 1000 eV déposés, par suite des singulets seuls.

Mais il néglige l'interaction S-T qui est beaucoup plus efficace, dès que les triplets sont en nombre notable. Le temps de relaxation par diffusion des triplets est assez long pour qu'on puisse considérer que leur répartition spatiale reste inchangée pendant les premières nanosecondes. Par ailleurs, ils disparaissent exclusivement par annihilation bimoléculaire tant que $\gamma_{TT} n_T \beta_T^{-1} \gg 1$, et comme $\gamma_{TT} \ll \gamma_{ST}$ tout se passe initialement comme si les singulets disparaissaient par un processus monomoléculaire de durée de vie $(\gamma_{ST} n_T^*)^{-1}$ qui, comme nous allons le voir, peut être très inférieur à $R_o^2/4\mathcal{D}_S$. Dans un tel cas, seuls échappent à l'annihilation les rares singulets qui ont le temps d'échapper grâce à la diffusion, à la zone occupée par les triplets.

On voit aussi, comme $\gamma_{ST} n_T$ est pendant quelques nanosecondes essentiellement constant, que très vite $\gamma_{ST} n_T \gg \gamma_{SS} n_S$ et qu'on a une bonne approximation du nombre de singulets qui échappent aux réactions bimoléculaires en considérant l'interaction S-T seulement. Cette conclusion est une conséquence de celle que nous avions tirée précédemment, que triplets et singulets sont tout d'abord créés en densités comparables.

Nous voyons enfin que, dans les régions où la densité d'énergie déposée est suffisante, l'essentiel des singulets initialement créés disparaît non-radiativement, et la composante rapide de fluorescence avec eux. Mais alors la durée de vie des triplets $(\gamma_{TT} n_T)^{-1}$ peut devenir plus courte que la durée de vie de fluorescence (sans réabsorption) : on observe alors une composante rapide, mais qui est d'emblée due à l'annihilation T-T, que l'on rend en général responsable de la seule composante lente. Nous allons revenir sur ces points ci-dessous.

Différences entre électrons et particules plus lourdes .

La discussion qui précède a introduit 5 temps caractéristiques $R_o^2/4\mathcal{D}_S$; $R_o^2/4\mathcal{D}_T$; $(\gamma_{SS} n_S)^{-1}$; $(\gamma_{ST} n_T)^{-1}$; $(\gamma_{TT} n_T)^{-1}$. Les deux premiers ne dépendent que de facteurs géométriques, et sont peu différents pour les trois types de régions excitées que nous avons été

amenés à distinguer : la trace principale, les courtes traces en fin de course des électrons les plus énergiques, les microvolumes sphériques. Les trois derniers, au contraire, dépendent de la densité d'énergie déposée, qui, elle, varie grandement. Pour fixer les idées, nous prendrons $R_o \simeq 150$ Å partout.

Prenons l'exemple d'un alpha de 3 MeV. Nous verrons ci-dessous qu'il n'excite que très peu d'électrons de forte énergie, si bien que l'essentiel de l'énergie déposée se trouve dans la trace principale. Les pouvoirs d'arrêt du Carbone et de l'Hydrogène pour un tel alpha sont respectivement $1{,}13\ 10^9$ eV cm^2/g et $3{,}51\ 10^9$ eV cm^2/g, d'où pour l'Anthracène $C_{14}H_{10}$ de densité 1,25 , $2{,}1\ 10^9$ eV cm^2/g ou $2{,}62\ 10^9$eV/cm de trace, de section $R_o^2 \sim 7\ 10^{-12}$cm^2, soit une densité d'énergie $3{,}75\ 10^{20}$ eV/cm^3. S'il faut 30 à 60 eV pour créer une paire électron-trou thermique, on forme donc 6 à 12.10^{18} telles paires par cm^3, qui se recombinent évidemment toutes. Acceptant les chiffres de PERKINS [11] de 1 paire pour 27 eV et 1 singulet pour 110 eV, on forme donc des densités initiales d'excitons $n_s \sim 7\ 10^{18}$cm^{-3}, moitié directement et moitié indirectement, et $n_T \sim 10^{19}$cm^{-3} d'où des temps de relaxation initiaux $(\gamma_{ss} n_s)^{-1} \sim 5\ 10^{-12}$s et $(\gamma_{TT} n_T)^{-1} \sim 3\ 10^{-9}$s, ainsi que $(\gamma_{sT} n_T)^{-1} \sim 10^{-11}$s.

Considérons maintenant un électron de 3 keV, dont on sait que sa perte d'énergie est juste assez intense pour engendrer une zone d'excitation continue, de longueur environ 3000 Å. Si $R_o \simeq 150$ Å, son volume est environ $2\ 10^{-16}$cm^3, et la densité d'énergie y est en moyenne (car elle peut varier notablement d'une trace à l'autre et le long d'une même trace) $115\ 10^{19}$eV/cm^3, soit 20 fois moins que dans l'exemple précédent, ce qui ramène les densités à $n_s \sim 2{,}8\ 10^{17}$cm^{-3} et $n_T \sim 4\ 10^{17}$cm^{-3} et les temps de relaxation à $(\gamma_{ss} n_s)^{-1} \sim 1{,}2\ 10^{-10}$s $(\gamma_{sT} n_T)^{-1} \sim 2{,}5\ 10^{-10}$s et $(\gamma_{TT} n_T)^{-1} \sim 8\ 10^{-8}$s, qu'il faut comparer aux valeurs inchangées $R_o^2/4\mathcal{D}_s \sim 6\ 10^{-10}$ et $R_o^2/4\mathcal{D}_T \sim 4\ 10^{-9}$s et à la durée de vie de fluorescence de l'ordre de 10^{-8} s.

Enfin, dans le cas d'une petite sphère de 150 Å de rayon contenant 200 à 400 eV, un tel calcul n'a plus un sens très précis, puisque cette sphère ne contient, en moyenne, que 10 paires électron-trou, puis 4

singulets et 6 triplets, dans un volume $\sim$ 1,5 10^{-17} cm^3, soit des densités encore un peu plus faibles.

A ce stade, les valeurs des paramètres introduits, en particulier $\mathcal{D}_s$ et R_o, ne permettent pas un calcul précis, mais on trouve que les interactions S-S et S-T sont dominantes pour les alphas et les protons de faible énergie, d'importance marginale pour les électrons, faisant disparaître peut-être 50 % des singulets. Une étude plus approfondie de la cinétique rapide de fluorescence excitée aux électrons pourrait permettre de progresser, à condition d'avoir une bonne représentation de la statistique des pertes d'énergie de ces électrons. Les résultats de FRANKEVITCH et KULESH [56] mettent en effet en évidence l'existence, pour des électrons de $<$ 5 keV, d'un mécanisme d'extinction des singulets qui diminue le rendement de scintillation.

Dans le cas d'un proton ou d'un alpha d'énergie initiale suffisante pour exciter des électrons secondaires assez énergiques, emportant hors de la trace principale une fraction appréciable de l'énergie totale, les singulets créés par ces électrons ne sont pas, à la différence de ceux engendrés dans la trace principale, annihilés et participent à la composante rapide de la scintillation, dont l'importance relative croît à mesure qu'on considère des particules d'énergie initiale croissante. Nous calculerons en IV la fraction de l'énergie qui sort de la trace principale, et cela nous permettra de rendre cette remarque plus quantitative.

La compétition entre diffusion et annihilation bimoléculaire dans le cas des triplets ne joue pas le même rôle, car l'annihilation n'est pas un processus d'extinction, mais engendre au contraire des singulets fluorescents, avec un rendement 0,22 [48] indépendant de n_T. Si on ne s'intéresse qu'au nombre total de singulets engendrés, et non à la cinétique, peu importe que la diffusion retarde un peu l'annihilation. La compétition est seulement entre annihilation et relaxation monomoléculaire, mais celle-ci est lente ($\beta_T \simeq 10^2 s^{-1}$) et ne domine qu'à des densités $< \beta_T/\gamma_{TT} \sim 3\ 10^{12}\ cm^{-3}$ qui ne sont atteintes que très tardivement dans la diffusion.

Si aucun phénomène secondaire ne faisait disparaître les singulets engendrés à partir des triplets, il leur correspondrait un rendement de scintillation élevé : un triplet pour 36 eV par recombinaison, formant 0,22 singulet et environ 0,2 photon de fluorescence retardée, soit un tel photon pour ~ 180 eV. Et ce rendement serait indépendant de l'énergie de la particule incidente. Or le rendement effectif est très inférieur à ce chiffre, et dépend de l'énergie.

Il n'y a là rien que de normal, car l'interaction S-T joue également sur ces singulets, et peut réduire notablement leur nombre. Nous allons essayer maintenant d'évaluer cet effet.

Modèle simplifié pour l'étude de la désactivation et de la diffusion de singulets en présence de nombreux triplets immobiles

a) Considérons d'abord le cas des singulets initialement présents.

Si on néglige la diffusion, les équations (III,10) et (III,11) se réduisent à

$$\frac{dn_S}{dt} = -\gamma_{ST} n_S n_T + \frac{1}{2} f \gamma_{TT} n_T^2 \qquad \text{(III,12)}$$

$$\frac{dn_T}{dt} = -\gamma_{TT} n_T^2 \qquad \text{(III,13)}$$

dont la solution est immédiate. La fig. III,8 la montre pour $n_T(0) = 10^{19} cm^{-3}$ et $\gamma_{ST}/\gamma_{TT} = 100$ et 500, la vraie valeur de ce rapport étant comprise entre ces limites, et sans doute de l'ordre de 200 on voit qu'en 10^{-10} s donc un temps faible devant $R_o^2/4\mathcal{D}_S$, c'est-à-dire avant que la diffusion ait commencé à agir, les singulets présents initialement sont moins nombreux que ceux créés secondairement par annihilation T-T. La somme de lumière obtenue $\int n_S \tau_f^{-1} dt$ est très faible.

Pour estimer l'influence de la diffusion des excitons singulets aux temps courts, où celle des triplets est encore négligeable, on a étudié numériquement le modèle simplifié suivant : un espace à symétrie cylindrique est divisé en deux régions ; un cylindre circulaire central

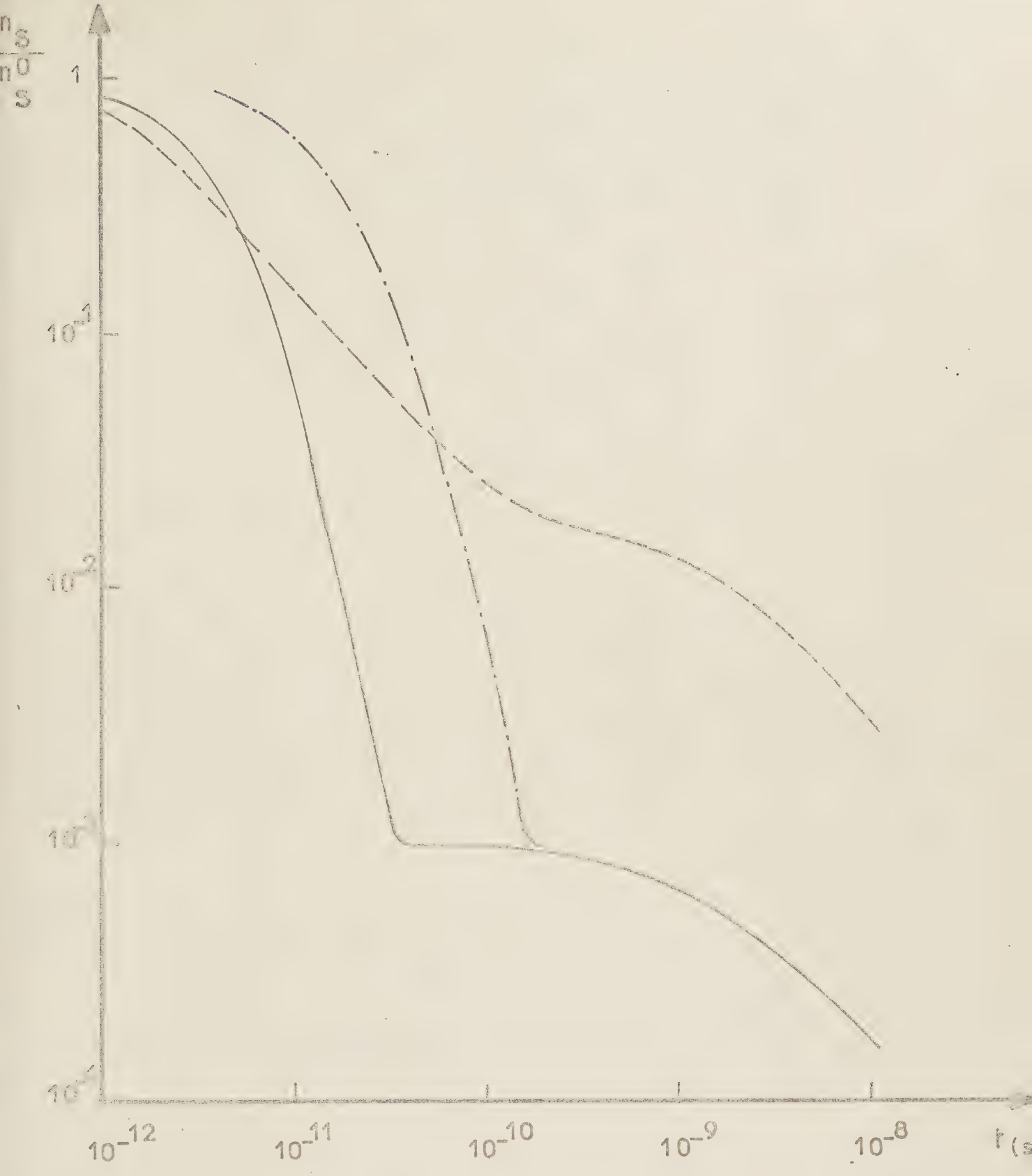


Fig. III,8

VARIATION AVEC LE TEMPS DU NOMBRE

DE SINGULETS DANS LA TRACE

——— $\gamma_{ST}/\gamma_{TT} = 500$

— — $\gamma_{ST}/\gamma_{TT} = 100$

- - - annihilation S-S seulement

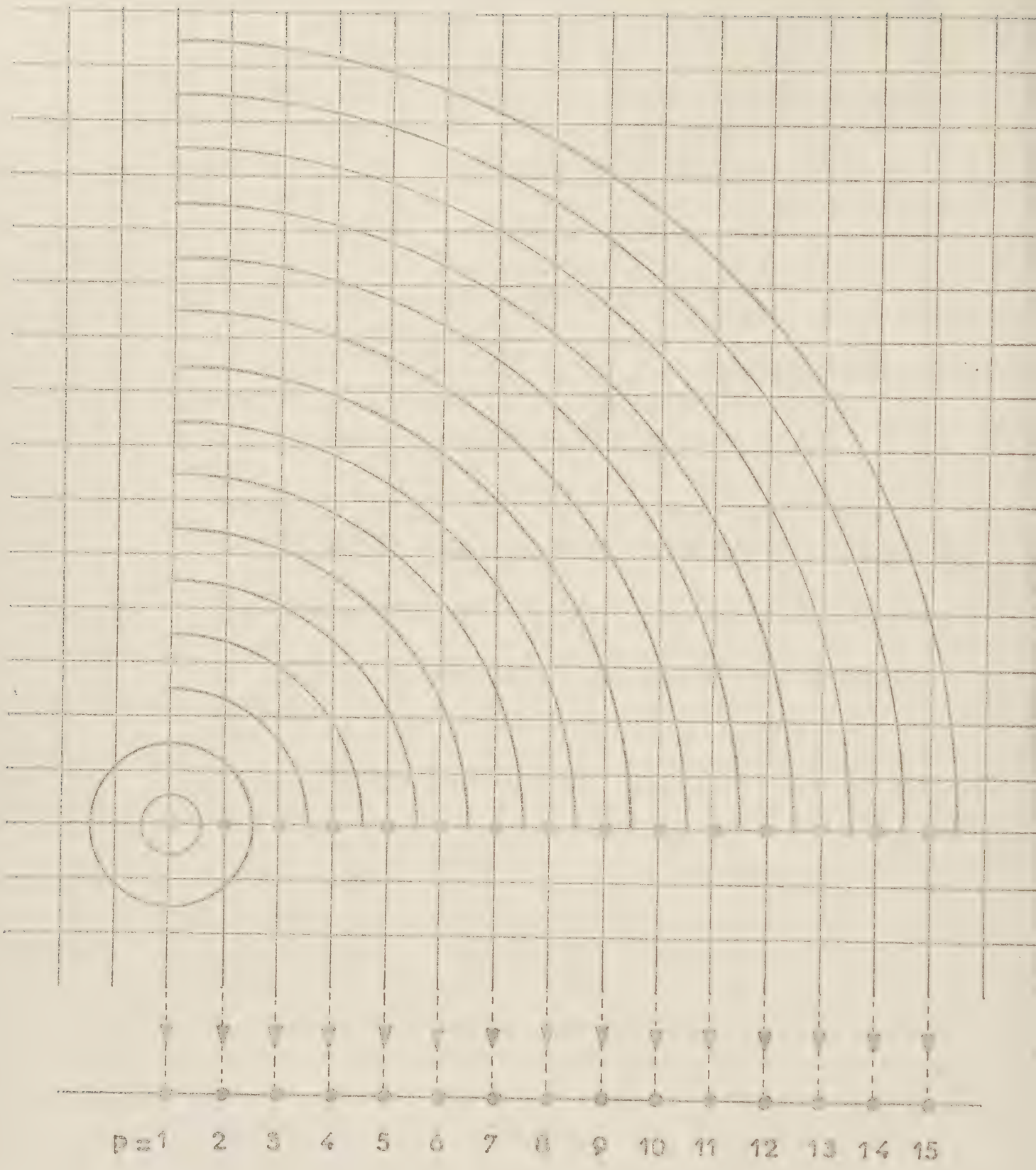


Fig. III,9

DECOMPOSITION DE L'ESPACE A 2 DIMENSIONS

ET PROJECTION A 1 DIMENSION POUR LE CALCUL

"MONTE-CARLO" DE LA DIFFUSION DES SATELLITES EN PRESENCE DE TRIPLETS

contient initialement des concentrations uniformes de singulets et de triplets. Les premiers peuvent diffuser dans tout l'espace, et y ont un coefficient de diffusion homogène et isotrope. Les seconds sont immobiles. On néglige la fluorescence, suffisamment lente pour ne faire disparaître qu'une fraction négligeable des singulets. Ces derniers peuvent donc disparaître, par interaction S-T, exclusivement lorsqu'ils sont dans le cylindre central, où ils ont une durée de vie $(\gamma_{ST} n_T^0)^{-1}$. Ailleurs, ils subsistent indéfiniment. Dans cet espace on suit le destin individuel des singulets par une méthode de type "Monte-Carlo".

On voit que dans ce modèle on n'étudie que le destin des singulets initialement présents, c'est-à-dire de la "composante rapide" vraie au sens habituel.

On travaille dans un espace à 2 dimensions à symétrie cylindrique. L'espace est rempli d'un quadrillage régulier tel que, sur un rayon, 9 noeuds, en plus du centre, sont à l'intérieur du cylindre initialement peuplé d'excitons (fig. III,9). On découpe par ailleurs l'espace en une série de couronnes circulaires d'épaisseur $R_o/10$, le centre étant entouré d'un cercle de rayon $R_o/20$, on compte le nombre de noeuds situés dans chaque couronne, soit p.

Tout le reste du calcul se fait en une dimension, chaque noeud étant désormais affecté d'un poids égal à la valeur de p de la couronne correspondante (fig. III,9). Un singulet étant sur le noeud n est supposé pouvoir soit passer sur le noeud n+1, soit sur le noeud n-1, soit rester sur place, ce qui correspond à un mouvement latéral à 2 dimensions. Cette procédure n'est pas exactement équivalente à un calcul à deux dimensions, mais est considérablement plus simple et plus rapide.

Pour représenter l'annihilation S-T, on dit qu'à chaque déplacement le singulet a une chance sur N de disparaître. Pour déterminer l'histoire d'un singulet, on appelle successivement 2 nombres entiers au hasard. La premier détermine si le singulet disparaît, suivant qu'il est ou non divisible par N. Le second, éventuellement, détermine le mouvement :

s'il est impair, le singulet reste sur le même noeud (correspond à déplacement latéral) ; s'il est pair et divisible ou non par 4, le singulet avance ou recule d'un noeud. On poursuit ainsi jusqu'à ce que l'exciton disparaisse, ou atteigne une distance égale au triple du rayon R_o.

Le programme, fondé sur ces principes, donne un tableau de la répartition des singulets (nombre et densité) sur les noeuds, et de leur nombre total, à différents instants.

Si R_o = 150 Å, un "déplacement" correspond à une distance de 15 Å : notre grille est trop lâche pour que chaque noeud corresponde à une molécule. Un tel"déplacement" a donc déjà un certain caractère de diffusion, il ne correspond pas à la fréquence de saut de l'exciton d'un site sur un site voisin, si on se place dans un modèle de transport par sauts pour l'exciton singulet. Pour déterminer l'échelle de temps, nous avons fait tourner le programme en supprimant l'annihilation S-T, on a alors une diffusion pure, et on compare nos résultats numériques avec ceux donnés par l'expression analytique (59)

$$\frac{n_s}{n_s^0} = \frac{\exp - r^2/4D_s t}{2D_s t} \int_0^{R_0} \exp(-\rho^2/4D_s t)\, I_0\left(\frac{r\rho}{2D_s t}\right) \rho\, d\rho$$

On constate que 200 déplacements correspondent à peu près à

$$\left(\frac{D_s t}{R_0^2}\right)^{1/2} = \frac{1}{2} \text{ soit } t_{200} = R_0^2/4D_s$$

Pour déterminer la valeur de $\gamma_{ST} n_T^0$ qui correspond à un choix de N on a

$$\frac{1}{\gamma_{ST} n_T^0} = N \frac{R_0^2}{800 D_s}$$

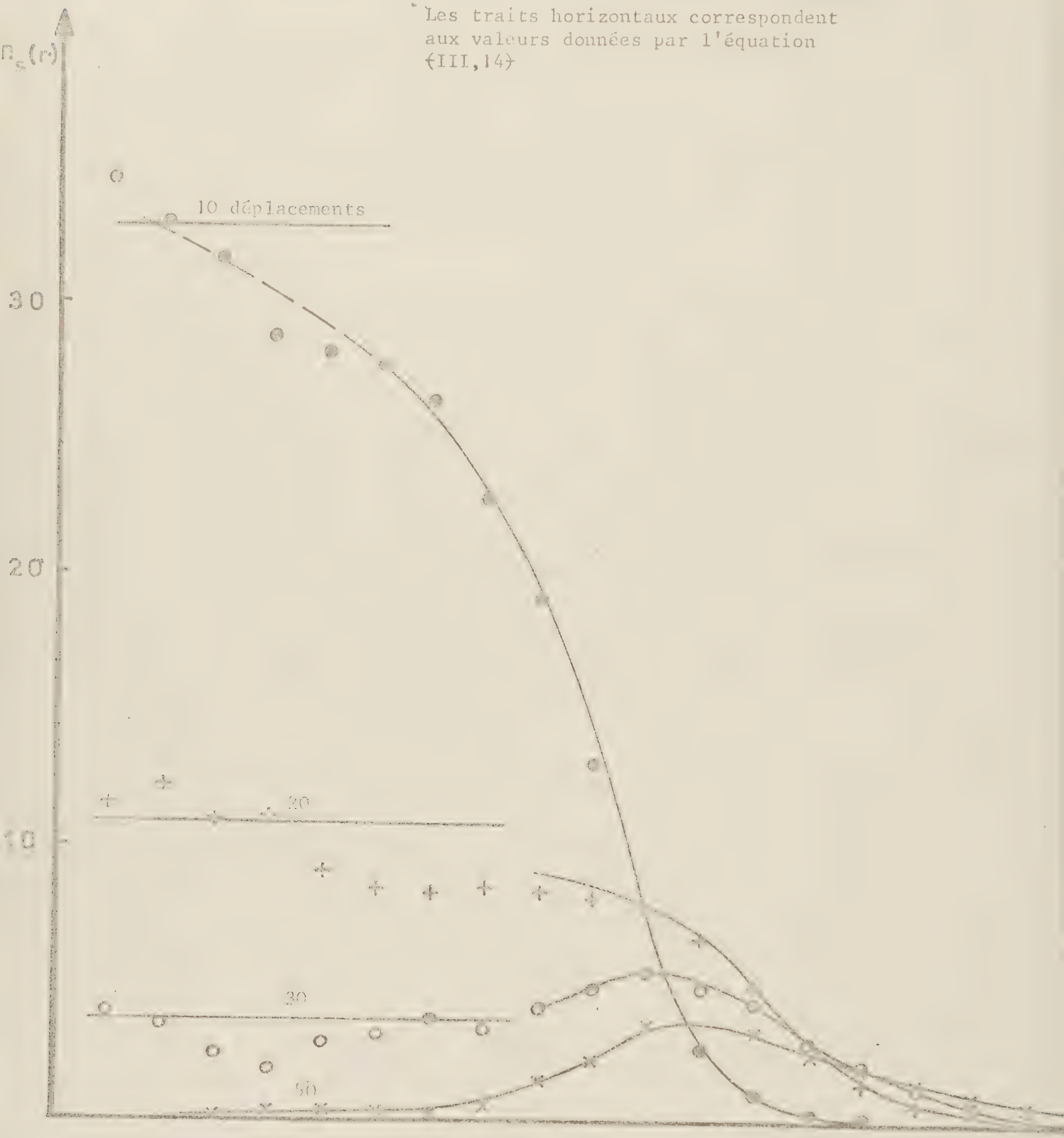
soit $$\gamma_{ST} n_T^0 R_0^2 / D_s = 800/N = \nu$$

et dans la discussion nous utilisons ce paramètre ν .

Fig. III.10

DENSITE $n_s(r)$ APRES 10, 20, 30 et 50 "DEPLACEMENTS"

Les traits horizontaux correspondent aux valeurs données par l'équation (III,14)



Si la diffusion des singulets est d'abord négligée, leur densité est simplement donnée par

$$\frac{dn_s}{dt} = -\gamma_{ST} n_T^0 \, n_s$$

soit

$$n_s/n_s^0 = \exp -\gamma_{ST} n_T^0 t \qquad (III,14)$$

On a étudié l'influence de la diffusion pour des valeurs de $\gamma_{ST} n_T^0$ variant d'un facteur 10 environ. $\nu = \gamma_{ST} n_T^0 R_0^2 / D_s$ est compris entre 40 et 400. Malgré notre connaissance incertaine des valeurs de D_s, γ_{ST} et n_T^0 la valeur réelle du paramètre se trouve certainement dans le domaine étudié, ou est plus grande encore, auquel cas le rôle de la diffusion sera encore plus faible.

La fig. III,10 montre la variation radiale de la densité de singulets aux temps 10, 20, 30 et 50, l'unité de temps étant le temps nécessaire à un déplacement de $R_o/10$, pour une valeur du paramètre ν de l'ordre de 100. On voit que

- la densité dans le cylindre central est presque égale à celle donnée par l'équation (III,14) ci-dessus, jusqu'à des temps longs

- un petit nombre de singulets arrive à sortir de la trace, et au bout de quelque temps, la densité de singulets $n_s(r)$ passe par un maximum juste à l'extérieur de la trace. De ce fait, ils diffusent à nouveau vers le cylindre central où ils disparaissent, et leur nombre total continue à décroître. Le détail du phénomène dépend de la forme initiale choisie pour la distribution, mais ce qu'on trouve ici correspond bien à ce qu'on attendait physiquement.

Si maintenant on s'intéresse au nombre total de singulets qui subsistent en fonction du temps, pour différentes valeurs de $\gamma_{ST} n_T^0$ on constate que

- le déclin initial reste, à très peu près, donné par l'équation (III,14) : fig. III,11

- au bout d'un temps qui dépend peu de $\gamma_{ST} n_T^0$, et qui est de l'ordre de 15 "déplacements", le déclin se ralentit brusquement. Il semble que le nombre de singulets continue à décroître exponentiellement, mais avec une constante de temps beaucoup plus grande et indépendante de $\gamma_{ST} n_T^0$.

Cette observation n'a guère de sens physique car on ne peut plus négliger la création de S par annihilation T-T, ni la diffusion des triplets dans ce domaine de temps (fig. III,12),

- la fraction de singulets qui subsistent après la fin du déclin rapide est proportionnelle à $\left(\gamma_{ST} n_T^0\right)^{-1}$ (fig. III,13). Elle dépend évidemment du moment précis où on compte ces singulets. Pour une valeur moyenne du paramètre ($\nu \sim 100$), cette fraction est de l'ordre de 1 %. Le modèle surestime cette fraction, en négligeant la diffusion des triplets.

Le calcul confirme donc que, tant que toute l'énergie reste déposée dans la trace cylindrique de la particule lourde, la disparition des singulets créés initialement ou directement par recombinaison est très rapide, et leur contribution à la scintillation totale négligeable. La "composante rapide" est bien due aux singulets créés par interaction T-T dans les premiers instants : cette création est si rapide ($\gamma_{TT} n_T^0 \tau_S > 1$) qu'elle paraît, grâce aussi à la réabsorption, provenir des singulets initiaux.

Bien entendu, ceci cesse très rapidement d'être vrai dès qu'une fraction appréciable de l'énergie déposée est emmenée hors de la trace par des électrons d'énergie suffisante (rayons δ). Dans la trace de ces derniers, en effet, n_T^0 est trop faible pour avoir un effet notable sur la durée de vie des singulets (disons un facteur > 2). Pour un alpha de 5 MeV déjà, la contribution des singulets créés par ces électrons à la composante rapide de la scintillation est notable. Mais la contribution des singulets dans la trace reste nulle. Ainsi la forme du signal de scintillation se modifie-t-elle avec l'énergie de l'alpha, pour se rapprocher de celle qu'on observe avec des électrons, mais sans y devenir identique. De même avec les protons à des énergies plus faibles.

DECLIN INITIAL DU NOMBRE TOTAL DE SINGULETS N

DANS LA GAMME DES 10^{-11}s

pour ν = 90 et 400

droite : équation (III,14)

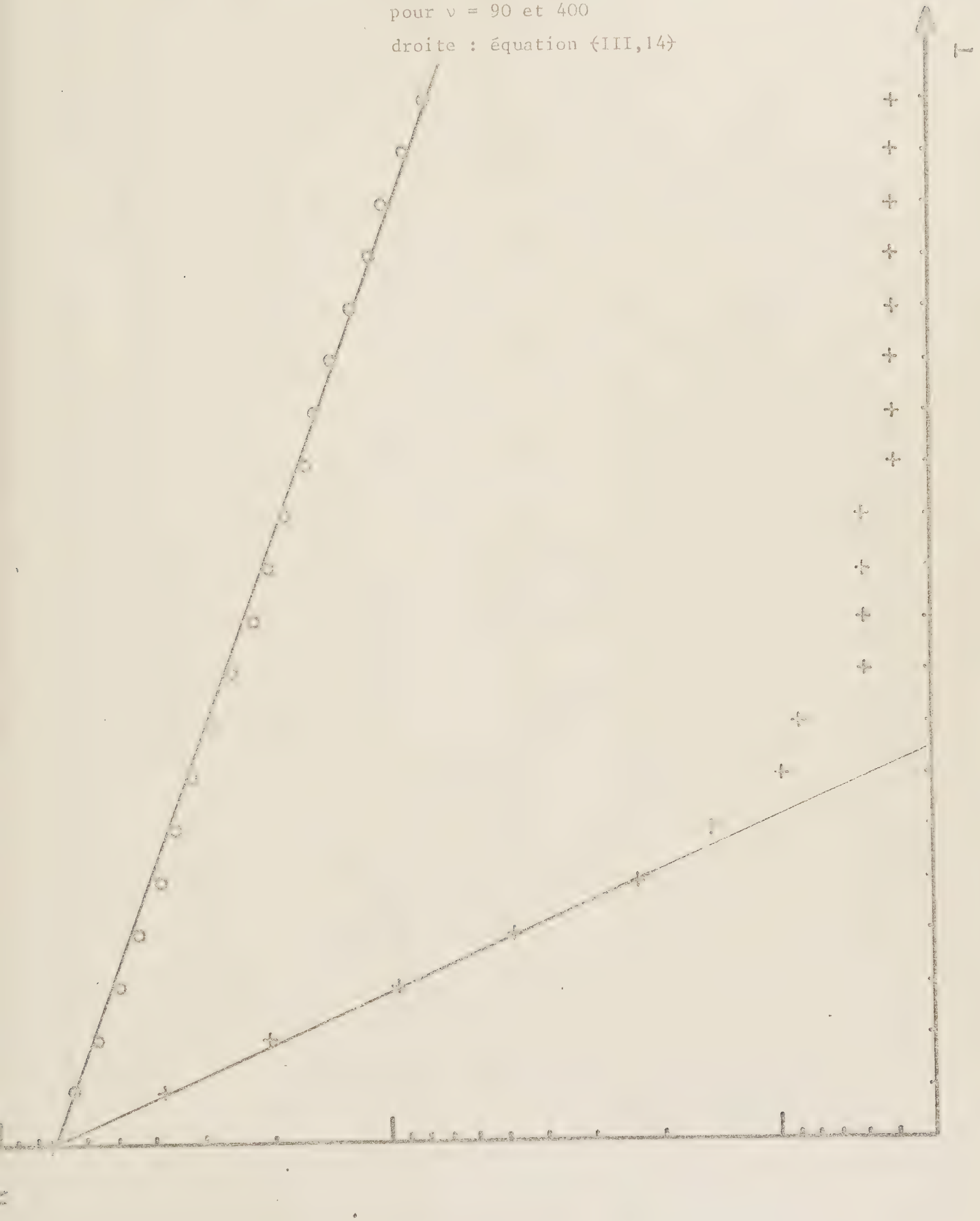
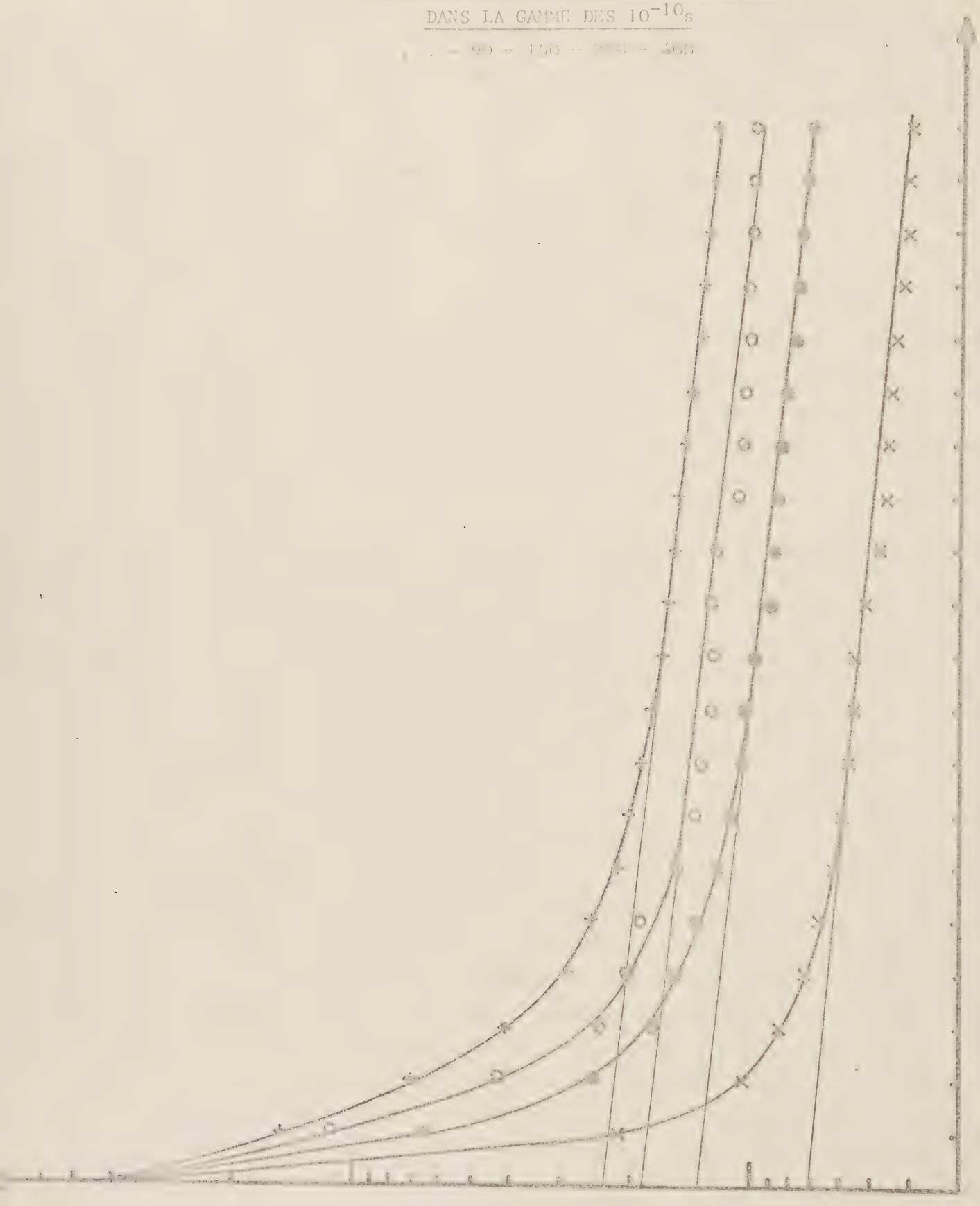


Fig. 11.11

DECLIN DU NOMBRE TOTAL N DE SINGULETS

DANS LA GAMME DES 10^{-10}s



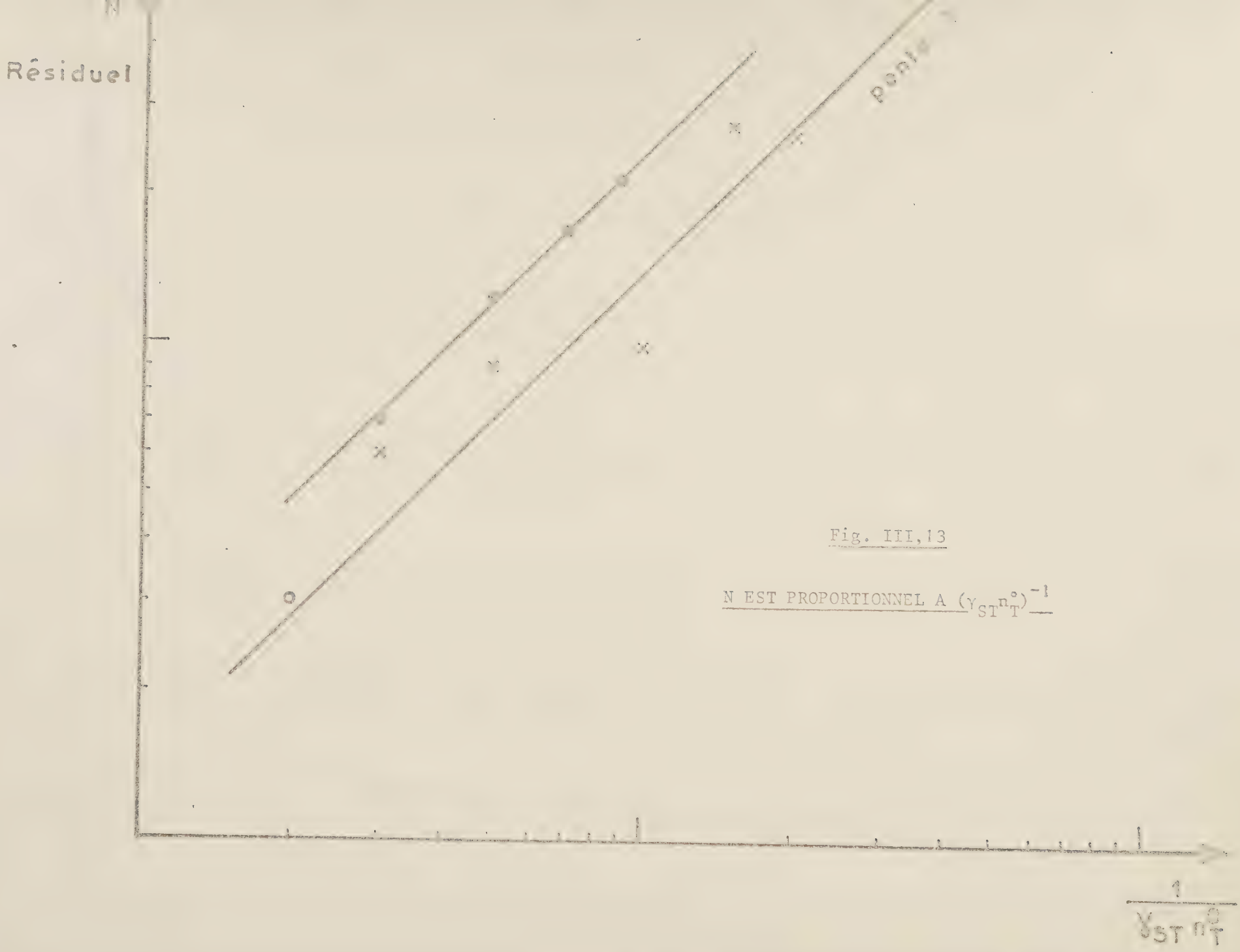


Fig. III,13

N EST PROPORTIONNEL A $(\gamma_{ST} n_T^\circ)^{-1}$

Considérons maintenant le cas des singulets créés secondairement par annihilation T-T et qui, pour un alpha de 2 MeV, sont l'origine quasi-unique de la scintillation.

b) Les singulets créés par annihilation T-T sont en trop faible densité pour que l'interaction S-S joue un rôle, en revanche l'interaction S-T a le même effet sur eux que sur les singulets initialement présents. En particulier, aux temps $< R_o^2/4\mathcal{D}_T$ où les triplets sont essentiellement immobiles, seule une fraction $(\gamma_{ST} n_T \tau_f)^{-1}$ de ceux qui restent dans la trace disparaît par émission de fluorescence, et la proportion de singulets qui s'échappent par diffusion est la même que celle calculée ci-dessus, si on adopte le même modèle simple pour la répartition des triplets.

On peut voir l'importance de cet effet par le calcul très simple suivant : en l'absence de diffusion de triplets, le nombre de singulets produits par unité de volume excité avant $R_o^2/4\mathcal{D}_T$ est simplement $\frac{1}{2} f \gamma_{TT} n_T^2 R_o^2/4\mathcal{D}_T$ qui produisent un nombre de photons $(\frac{1}{2} f \gamma_{TT} n_T^2 R_o^2)/(4\pi_T \gamma_{ST} \tau_f)$ soit avec les paramètres choisis ci-dessus $2\ 10^{-4} n_T$ alors que, lorsque $(\gamma_{TT} n_T)^{-1} \simeq 3\ 10^{-9}$s et $R_o^2/4\mathcal{D}_T \simeq 4\ 10^{-9}$s, environ 0,7 n_T a disparu.

Ceci a donc un effet notable sur le rendement de scintillation, qui est à ce stade (car l'interaction S-T ne cesse pas brutalement d'agir) environ le tiers de ce que donnait le précédent calcul, soit 3 x 180 ou environ 500 eV par photon.

Les conditions pour une annihilation S-T efficace seront remplies d'autant plus longtemps et affecteront d'autant plus de singulets que la diffusion des triplets perpendiculairement à la trace sera plus lente. On prévoit donc que le rendement de scintillation sera plus grand si la trace de la particule est perpendiculaire au plan (a,b) dans lequel les triplets sont plus mobiles, et que l'effet sera plus marqué pour les particules de basse énergie où toute l'énergie est déposée dans la trace. C'est bien ce que donne l'expérience [60].

Phénomènes aux temps longs

Considérons donc maintenant le domaine de temps où on ne peut plus négliger la diffusion des triplets.

La cinétique de déclin de la scintillation aux temps longs devant tous les temps caractéristiques ci-dessus, $t > 10^{-7}$ s, a été étudiée par KING et VOLTZ [61] par la méthode de la diffusion prescrite [62] en négligeant complètement l'effet de l'interaction S-T. Pour l'estimer dans ce domaine de temps, nous partirons de la distribution de triplets ainsi obtenue par KING et VOLTZ.

$$n_T(r,t) = \left\{ \frac{R_0^3 n_T^0}{R_0^3 + 4D_T t} \exp\left(-\frac{r^2}{R_0^2 + 4D_T t}\right) \right\} \Big/ \left\{ 1 + \frac{R_0^3 \gamma_{TT} n_T^0}{4D_T} \ln\left(1 + \frac{4D_T t}{R_0^2}\right) \right\} \quad \text{(III,15)}$$

Noter que la distribution ici est une distribution gaussienne différente

$$n_T(r,0) = n_T^0 \exp -\left(\frac{r}{R_0}\right)^2 \quad \text{(III,16)}$$

de celle choisie pour le calcul du § III,6. L'interaction S-T sera notable partout où $\gamma_{ST} n_T \tau_f \gtrsim 1$, négligeable ailleurs. D'où une relation entre t et κ en fonction de R_0 et n_0.

Aux temps très longs, tels que $4D_T t / R_0^2 \gg 1$, le critère $\gamma_{ST} n_T \tau_f = 1$ se réduit à

$$\gamma_{ST} \tau_f \frac{R_0^2 n_0}{4D_T t} \exp -\frac{r^2}{4D_T t} = \frac{R_0^3 \gamma_{TT} n_0}{8D_T} \ln \frac{4D_T t}{R_0^2}$$

$$\frac{2\gamma_{ST}\tau_f}{\gamma_{TT} t} \exp -\frac{r^2}{4D_T t} = \ln \frac{4D_T t}{R_0^2} \quad \text{(III,17)}$$

$2\gamma_{ST}\tau_f / \gamma_{TT} \sim 10^{-5}$. Si le temps est assez grand, ce critère n'est rempli nulle part, même en $\kappa = 0$. Ceci a lieu pour des temps supérieurs à θ donné par .

$$\frac{2\gamma_{ST}\tau_f}{\gamma_{TT}} = \theta \log \frac{4\mathcal{D}_T t}{R_o^2} \qquad (III,18)$$

soit 1 ou 2 μs. L'analyse cinétique du déclin de la luminescence, les triplets étant traités dans l'approximation de la diffusion prescrite, et l'annihilation S-T étant négligée [62] est alors correcte. Elle est bien d'ailleurs en accord avec l'expérience.

A des temps plus courts au contraire, le critère est rempli jusqu'à d'assez grandes distances. Prenons $4\mathcal{D}_T t / R_o^2 = 10$, soit dans le cas numérique choisi jusqu'ici $t \sim 40$ ns. On a aussi $R_o^2 \gamma_{TT} n_o / 8\mathcal{D}_T \sim 0.5$ et il vient $\gamma_{ST} n_T \tau_f \simeq 10^2 \exp\left(-r^2/11R_o^2\right)$, c'est-à-dire que le critère est rempli jusqu'à $r^2 = 11R_o^2$ (log. 10^2) ou avec R_o = 150 Å, $r \sim 1000$ Å. Au même instant, la durée de vie des singulets au centre de la trace est de l'ordre de $2\ 10^{-10}$ s, le rendement de fluorescence y est seulement de l'ordre de 4 %. Ainsi donc, bien que l'approximation de la diffusion prescrite pour les triplets, et donc l'équation (III,15) soit valable, le déclin de la luminescence n'est pas donné, aux temps courts, par les formules calculées en [61]. Le déclin est plus lent car le rôle de S-T décroît avec le temps.

Lorsque $4\mathcal{D}_T t/R_o^2 > 10$, la formule (III,15) se ramène à

$$n_T(r,t) \simeq \frac{2\exp\left(-r^2/4\mathcal{D}_T t\right)}{4\log\left(4\mathcal{D}_T t/R_o^2\right)} \qquad (III,19)$$

indépendant de n_T^o. On a le même effet que dans le cas des porteurs (§ III.2) : l'annihilation bimoléculaire est d'autant plus rapide que n_o est plus grand, et au bout d'un temps constant de l'ordre de quelques temps caractéristiques de diffusion, la population restante a perdu le souvenir de la densité initiale. L'émission aux temps longs doit donc être indépendante de la densité initiale.

Mais comme l'émission aux temps courts est réduite par l'interaction S-T, et d'autant plus que n_o est plus grand, on prévoit que l'émission totale sera proportionnelle, non plus à l'énergie déposée, mais à la longueur de la trace, si l'émission aux temps courts est suffisamment réduite, c'est-à-dire si la densité d'énergie dans la trace est assez grande, donc l'énergie de la particule est assez faible.

En effet, pour des alphas entre 0 et 3 MeV, l'intensité de la scintillation [63][64] est bien proportionnelle à la longueur de la trace [65] : fig. III,14.

La théorie habituelle est incapable de rendre compte de cet effet et prévoit que l'émission différée est proportionnelle à l'énergie déposée.

Au contraire, le modèle qualitatif global que nous présentons et qui suppose

- que les excitons sont formés par des recombinaisons non corrélées
- que les singulets sont annihilés par les interactions triplet-singulet

permet de comprendre

- que le rendement de la scintillation est d'autant plus faible que la perte d'énergie linéique (TEL) est plus grande

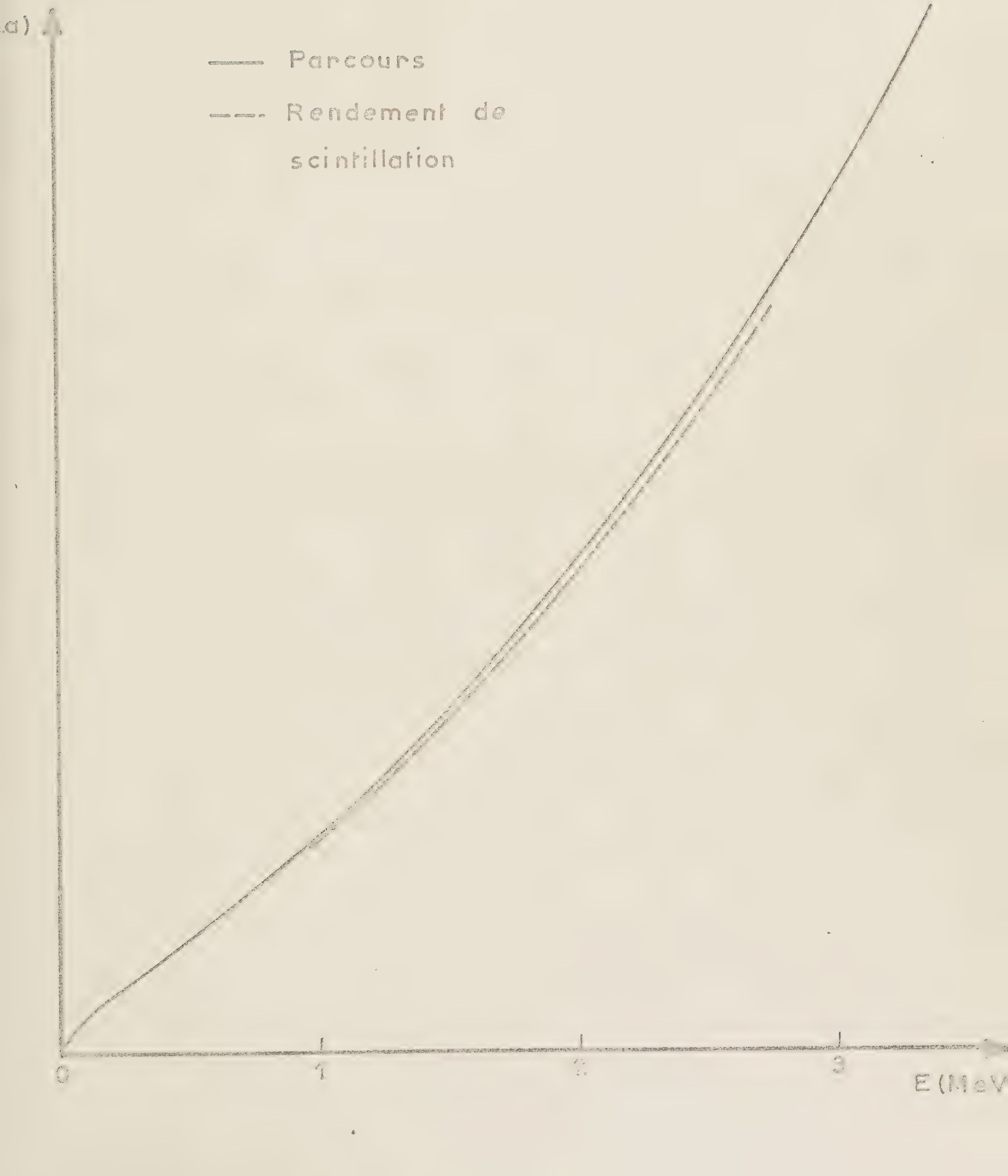
- que cet effet est dû essentiellement à une diminution de l'émission avant ~ 500 ns, mais pas seulement pendant quelques durées de vie de fluorescence, ce qui permet une discrimination des particules d'après la forme des impulsions de scintillation

- que lorsque le TEL est assez grand, l'émission devient proportionnelle à la longueur de la trace de la particule, et non à son énergie

- que l'intensité émise totale varie avec la direction d'incidence de la particule.

Fig. III.1

COMPARAISON DU PARCOURS ET DU RENDEMENT
DE SCINTILLATION POUR DES ALPHAS DE 0 A 3 MeV



Ces considérations pourraient sans doute être rendues plus quantitatives au prix de calculs numériques, mais le temps nous a manqué pour les mener à bien.

Influence des électrons secondaires énergiques

Nous avons négligé jusqu'à présent l'effet possible des collisions qui engendrent des électrons énergiques, lesquels emportent hors de la trace une énergie, dégradée en excitons qui ne sont pas créés dans des zones aussi fortement excitées.

Dans ce paragraphe, nous allons examiner l'effet de ces collisions sur la scintillation.

On peut les classer en trois catégories, suivant l'énergie communiquée à l'électron secondaire.

a) L'électron reste dans la trace : son parcours est de l'ordre de 150 Å, c'est-à-dire, d'après la relation $R = 460\ E^{1,65}$, que son énergie initiale est $\sim$ 500 eV environ.

b) L'électron a assez d'énergie pour sortir nettement de la trace, mais assez peu pour que sa trace propre reste continue. La relation (R,E) permet de calculer que l'énergie déposée dans la trace principale par un électron dont la trace propre en dehors de cette trace principale est juste continue, est faible $\sim$ 100 eV. En prenant, un peu arbitrairement, que la trace d'un électron cesse en moyenne d'être continue au-dessus de 3 keV, le domaine b) s'applique donc pour $500\ eV < E < 3100\ eV$. La longueur de trace cylindrique continue propre à l'électron peut se calculer par la relation parcours-énergie.

c) L'électron a une énergie $E > 3,1$ keV. 3 keV sont déposés dans une trace cylindrique comme au b), de longueur $\sim$ 3000 Å. Presque toute l'énergie en excès de 3 keV est déposée dans des microvolumes sphériques isolés, tous semblables, dont le nombre est donc proportionnel à l'énergie $E - 3$ keV. La fraction de son énergie qu'un tel électron perd dans la trace principale est très faible (quelques eV).

Les collisions a) forment la trace principale. Les collisions b) se traitent de même et donnent au nombre de porteurs collectables une contribution totale proportionnelle à la longueur totale de trace extérieure à la trace principale. C'est cette longueur qui nous intéresse donc, et secondairement la fraction de l'énergie totale de la particule incidente déposée dans ces collisions. Dans le cas des collisions c), chacune contribue pour la longueur totale de sa trace cylindrique : il suffit pour chiffrer cette contribution de connaître le nombre total de collisions de ce type. Mais chacune contribue aussi proportionnellement au nombre de microvolumes isolés qu'elle engendre. Il faudra donc aussi calculer la somme pour toutes les collisions de ce type des énergies déposées dans ces microvolumes.

On peut caractériser une collision par son paramètre d'impact ρ. L'électron excité dans la collision reçoit une énergie $Q(\rho)$

$$Q(\rho) = \frac{2 z_i^2 e^4}{m v_i^2 \left[\rho^2 + \left(\frac{z_i e^2}{m v_i^2}\right)^2\right]} \qquad \text{(III,20)}$$

d'où on tire :

$$d(\rho^2) = - \frac{2 z_i^2 e^4}{m v_i^2} \frac{dQ}{Q^2}$$

et aura donc un parcours moyen de longueur $R(\rho)$, dont nous admettrons qu'il est donné, dans la gamme de Q qui nous intéresse, par une relation du type :

$$R(\rho) = A \left[Q(\rho)\right]^n \qquad \text{(III,21)}$$

Expérimentalement, on trouve bien, en effet, une telle relation, valable de 300 eV environ à 100 keV au moins, et qui s'écrit, si R est en Angström et Q en keV :

$$R = 460\, Q^{1,65}$$

Les collisions où l'électron reçoit une énergie initiale supérieure à Q_o correspondent aux paramètres d'impact inférieurs à ρ_o , tout en étant supérieur à la valeur minimum du paramètre. ρ_o est donné par la relation (III,20), on voit que, pour Q_o donné, ρ_o dépend de l'énergie de la particule excitatrice au moment de la collision.

Dans une épaisseur dx de solide, la particule incidente subit :

$$2\pi n \rho d\rho dx \qquad \text{(III,22)}$$

collisions de paramètre compris entre ρ et $\rho + d\rho$. n est la densité d'électrons dans le solide. Le nombre total de collisions de $\rho < \rho_o$ dans dx est :

$$dg(\rho_o) = \pi n \rho_o^2 dx \qquad \text{(III,23)}$$

qu'on peut exprimer grâce à (III,20) en fonction de Q_o

$$dg(Q_o) = \frac{2\pi n z_i^2 e^4}{m v_i^2} \left[\frac{1}{Q_o} - \frac{1}{\frac{1}{2} m v_i^2}\right] dx \qquad \text{(III,24)}$$

De telles collisions ne sont possibles que tant que la vitesse de la particule excitatrice au moment de la collision vérifie

$$\frac{1}{2} m v_i^2 > Q_o \qquad \text{(III,25)}$$

comme il est bien connu.

Les $dg(\rho_o)$ collisions correspondent à une longueur totale de trace des électrons secondaires

$$dl(\rho_o) = \int_0^{\rho_o} 2\pi n R(\rho) \rho d\rho dx$$
$$= A \pi n dx \left(\frac{2 z_i^2 e^4}{m v_i^2}\right)^{\alpha} \int_0^{\rho_o} \frac{2\rho d\rho}{\left[\rho^2 + \left(\frac{z_i^2 e^2}{m v_i^2}\right)^2\right]^{\alpha}} \qquad \text{(III,26)}$$

qui peut également s'exprimer sous la forme, grâce à (III,20)

$$dL(Q_o) = (\alpha-1) A \pi n dx \frac{2 z_i^2 e^4}{m v_i^2} \left[(2mv_i^2)^{\alpha-1} - Q_o^{\alpha-1} \right]$$

$$dL(2mv_i^2) = (\alpha-1) A \frac{m_i}{2m} \frac{d(mv_i^2)}{\left(\frac{2mv_i^2}{I}\right)} \left[(2mv_i)^{\alpha-1} - Q_o^{\alpha-1} \right] \qquad (III,27)$$

L'énergie totale $dE_e(\rho_o)$ emmenée par ces collisions est de même

$$dE_e(\rho_o) = \int_0^{\rho_o} 2\pi n \, T(\rho) \, \rho \, d\rho \, dx \qquad (III,28)$$

ou grâce à (III,20) :

$$dE_e(\rho_o) = \pi n dx \frac{2 z_i^2 e^4}{m v_i^2} \left[\log (2mv_i^2) - \log Q_o \right] \qquad (III,29)$$

Les quantités intéressantes sont le nombre total de collisions telles que $Q > Q_o$ sur toute la trajectoire, $G(Q_o)$, la longueur totale de trace des électrons ainsi excités $L(Q_o)$ et l'énergie qu'ils emmènent $E_e(Q_o)$. Ces quantités s'obtiennent par intégration de 24, 27 et 29 en exprimant dx en fonction de v_i^2 et en intégrant de $v_i^2 = \frac{Q_o}{2m}$ à $v_i^2 = v_i^2(0)$. Pour cela, on utilise la relation qui lie la perte d'énergie dE_i/dx à la vitesse de la particule, c'est-à-dire (en négligeant l'effet de densité)

$$-dE_i = \frac{4\pi z_i^2 e^4 n}{m v_i^2} \log \left[\frac{2mv_i^2}{I(1-\beta^2)} - \beta^2 \right] dx \qquad (III,30)$$

Pour des particules non relativistes, nous simplifions l'équation (III,30) en écrivant

$$-dE_i = \frac{4\pi z_i^2 e^4 n}{m v_i^2} \log\left(\frac{2mv_i^2}{I}\right) dx \qquad \text{(III,31)}$$

d'où on tire :

$$\frac{4\pi z_i^2 e^4 n}{2mv_i^2} dx = -\frac{dE_i}{2\log(2mv_i^2/I)} = -\frac{m_i}{8m} \frac{d(2mv_i^2)}{\log \frac{2mv_i^2}{I}} \qquad \text{(III,32)}$$

L'intégration de (III,24) entre l'origine et le seuil d'énergie au-dessous duquel la particule incidente est devenue incapable d'émettre un électron d'énergie $> Q_o$ donne $G(Q_o)$. Comme alors

$$\frac{4m}{m_i} E_i(0) > 2mv_i^2 > Q_o \qquad \text{(III,33)}$$

$$G(Q_o) = \int_{Q_o}^{\frac{4m}{m_i}E_i(0)} -\frac{m_i}{8m} \frac{d\xi}{\log \frac{\xi}{I}} \left(\frac{1}{Q_o} - \frac{1}{\xi}\right) \qquad \text{(III,34)}$$

et de même :

$$L(Q_o) = \int_{Q_o}^{\frac{4m}{m_i}E_i(0)} -(\alpha-1)A\left\{\xi^{\alpha-1} - Q_o^{\alpha-1}\right\} \frac{m_i}{8m} \frac{d\xi}{\log(\xi/I)} \qquad \text{(III,35)}$$

$$F_E(Q_o) = \int_{Q_o}^{\frac{4m}{m_i}E_i(0)} -\left\{\log \xi - \log Q_o\right\} \frac{m_i}{8m} \frac{d\xi}{\log(\xi/I)} \qquad \text{(III,36)}$$

Les équations (III,34) à (III,36) s'intègrent grâce à :

$$\int \frac{dx}{x \log x} = \log\log x$$

$$\int \frac{dx}{\log x} = \log\log x + \sum_{1}^{\infty} \frac{(\log x)^n}{n \, n!} = \log\log x + \mathcal{N}(x)$$

$$G(Q_0) = \frac{m_i}{8m} \int_{Q_0}^{\frac{4m}{m_i} E_i(0)} \frac{d(\xi/I)}{(\xi/I)\log(\xi/I)} - \frac{m_i I}{8m Q_0} \int \frac{d(\xi/I)}{\log(\xi/I)} \qquad (III,37)$$

les bornes deviennent Q_o/I et $\frac{4m}{mi} \frac{E_i(o)}{I}$ et

$$G(Q_0) = \frac{m_i}{8m}\left(1 - \frac{I}{Q_0}\right)\left\{\log\log \frac{4m E_i(0)}{m_i I} - \log\log \frac{Q_0}{I}\right\} -$$

$$- \frac{m_i}{8m} \frac{I}{Q_0}\left\{\mathcal{N}\left(\frac{4m E_i(0)}{m_i I}\right) - \mathcal{N}\left(\frac{Q_0}{I}\right)\right\} \qquad (III,38)$$

Comme (III,37) pour G, on écrit pour E

$$E_c(Q_0) = \int - \frac{m_i I}{8m}\left\{\log(\xi/I) - \log(Q_0/I)\right\} \frac{d(\xi/I)}{\log(\xi/I)} \qquad (III,39)$$

d'où

$$E_c(Q_0) = I \frac{m_i}{8m} \log \frac{Q_0}{I}\left\{\log\log \frac{4m E_i(0)}{m_i I} - \log\log \frac{Q_0}{I}\right\} + \qquad (III,40)$$

$$+ Q_0 \frac{m_i}{8m} - \frac{1}{2} E_i(0)$$

Pour intégrer l'équation (III,35), il faut faire usage de la relation

$$\int \frac{x^{\alpha-1}\,dx}{\log x} = \log\log(x^{\alpha}) + \mathcal{N}(x^{\alpha})$$

$$L = \int -(\alpha-1)\,A\,\frac{m_i}{8m_1}\,I^{\alpha}\,\frac{(F/I)^{\alpha-1}\,d(F/I)}{\log(F/I)} + \tag{III,41}$$

$$+ \int (\alpha-1)\,A\,Q_0^{\alpha-1}\,\frac{d(F/I)}{\log(F/I)}$$

soit

$$L(R_0) = -(\alpha-1)\,A I^{\alpha}\frac{m_i}{8m_1}\left\{\log\log\left(\frac{4m_1E_1(0)}{m_i I}\right)^{\alpha} - \log\log\left(\frac{Q_0}{I}\right)^{\alpha}\right\} -$$

$$-(\alpha-1)\,A I^{\alpha}\frac{m_i}{8m_1}\left\{\mathcal{N}\left(\frac{4m_1E_1(0)}{m_i I}\right)^{\alpha} - \mathcal{N}\left(\frac{Q_0}{I}\right)^{\alpha}\right\} +$$

$$+(\alpha-1)\,A I^{\alpha}\frac{m_i}{8m_1}\left(\frac{Q_0}{I}\right)^{\alpha}\left\{\log\log\left(\frac{4m_1E_1(0)}{m_i I}\right) - \log\log\left(\frac{Q_0}{I}\right)\right\} -$$

$$-(\alpha-1)\,A I^{\alpha}\left(\frac{Q_0}{I}\right)^{\alpha-1}\left\{\mathcal{N}\frac{4m_1E_1(0)}{m_i I} - \mathcal{N}\left(\frac{Q_0}{I}\right)\right\}. \tag{III,42}$$

En résumé, si on pose $\dfrac{4\,E_i(o)}{I}\,\dfrac{m}{m_i} = h_o$ et $\dfrac{Q_o}{I} = h$, on a

$$G(h) = \frac{m_i}{8m_1 h}\left\{\mathcal{N}(h_o) - \mathcal{N}(h) - (h-1)\left(\log\log h_o - \log\log h\right)\right\} \tag{III,43}$$

$$E_2(h) = \frac{1}{2}E_1(1) - Q_o\frac{m_i}{8m_1} - I\,\frac{m_i\log h}{8m}\left(\mathcal{N}(h_o) - \mathcal{N}(h) + \right. \tag{III,44}$$

$$\left. + \log\log h_o - \log\log h\right).$$

$$L(h) = (\alpha-1)\,\frac{m_i}{8m_1}\left\{c_2\left[\mathcal{N}(h_o^{\alpha}) - \mathcal{N}(h^{\alpha}) + \log\log(h_o^{\alpha}) - \right.\right. \tag{III,45}$$

$$\left.\left. - \log\log(h^{\alpha})\right] - h^{-1}c_2 Q_o\left[\log\log h_o - \log\log h\right]\right\}$$

$= AQ_o^{\alpha}$ sont les parcours correspondants à r_I et r.

C(h) est le nombre total de collisions communiquant à un électron une énergie égale ou supérieure à Q_o tout le long de la trace d'une particule de masse m_i de l'énergie initiale $E_i(o)$. L(h) est la somme des longueurs des traces de tous ces électrons, $E_c(h)$ est l'énergie totale emmenée par ces électrons.

A titre d'exemple, la fig. III,15 donne l'énergie totale emmenée dans les traces longues ($Q_o > 3$ keV) pour des alphas de 5 à 10 MeV, et la fig. III,16 donne la fraction F de l'énergie incidente $E_i(o)$ ainsi mesurée. A partir de 9 MeV, F croît proportionnellement à $E_i(o)$ et vaut $\simeq 2$ % vers 11 MeV. Mais comme l'annihilation S-T est environ 10 fois moins efficace dans une trace d'électron de plus de 3 keV, près de 20 % de l'émission provient déjà de ces traces : le pic de scintillation rapide croît vite, et à plus haute énergie, vers 20 MeV, la majorité de l'émission provient de ces traces : l'intensité émise tend alors à devenir proportionnelle à l'énergie incidente, ce que l'expérience confirme [64].

De même, les fig. III,17 à 19 donnent respectivement le nombre de collisions, l'énergie totale déposée, et la fraction de l'énergie incidente qu'elle représente, pour des valeurs de Q_o comprises entre 400 et 700 eV. A 10 MeV, 10 % de cette énergie est déjà dans des traces de plus de 3 keV, et cette fraction tend à augmenter. On voit que le seuil de ces collisions se situe vers 1 MeV, et que leur influence devient notable vers quelques MeV. La trace devient alors plus "granuleuse" et il est sans doute critiquable d'appliquer un modèle simple de trace cylindrique. Mais, en raison du rôle essentiel de l'interaction S-T et de la diffusion des triplets jusqu'à des temps assez longs, le détail de la structure géométrique de la trace est sans doute peu important. La théorie simple s'applique sans doute jusque vers 5 MeV pour les alphas, 1 MeV pour les protons.

Pour progresser, il faudrait disposer de mesures précises de la forme temporelle du signal pour diverses énergies d'alphas ou de protons, résultats qui ne sont pas disponibles.

ENERGIE TOTALE EMPORTEE HORS DE LA TRACE D'UN ALPHA
PAR DES ELECTRONS DE > 3 keV EN FONCTION DE
L'ENERGIE INITIALE DE L'ALPHA

Fig. III.16

FRACTION F DE L'ENERGIE INCIDENTE EMPORTEE
PAR LES ELECTRONS DE PLUS DE 3 keV

Fig. III,17 - NOMBRE DE COLLISIONS G CREANT DES ELECTRONS D'ENERGIE E_0 EN FONCTION DE L'ENERGIE INITI

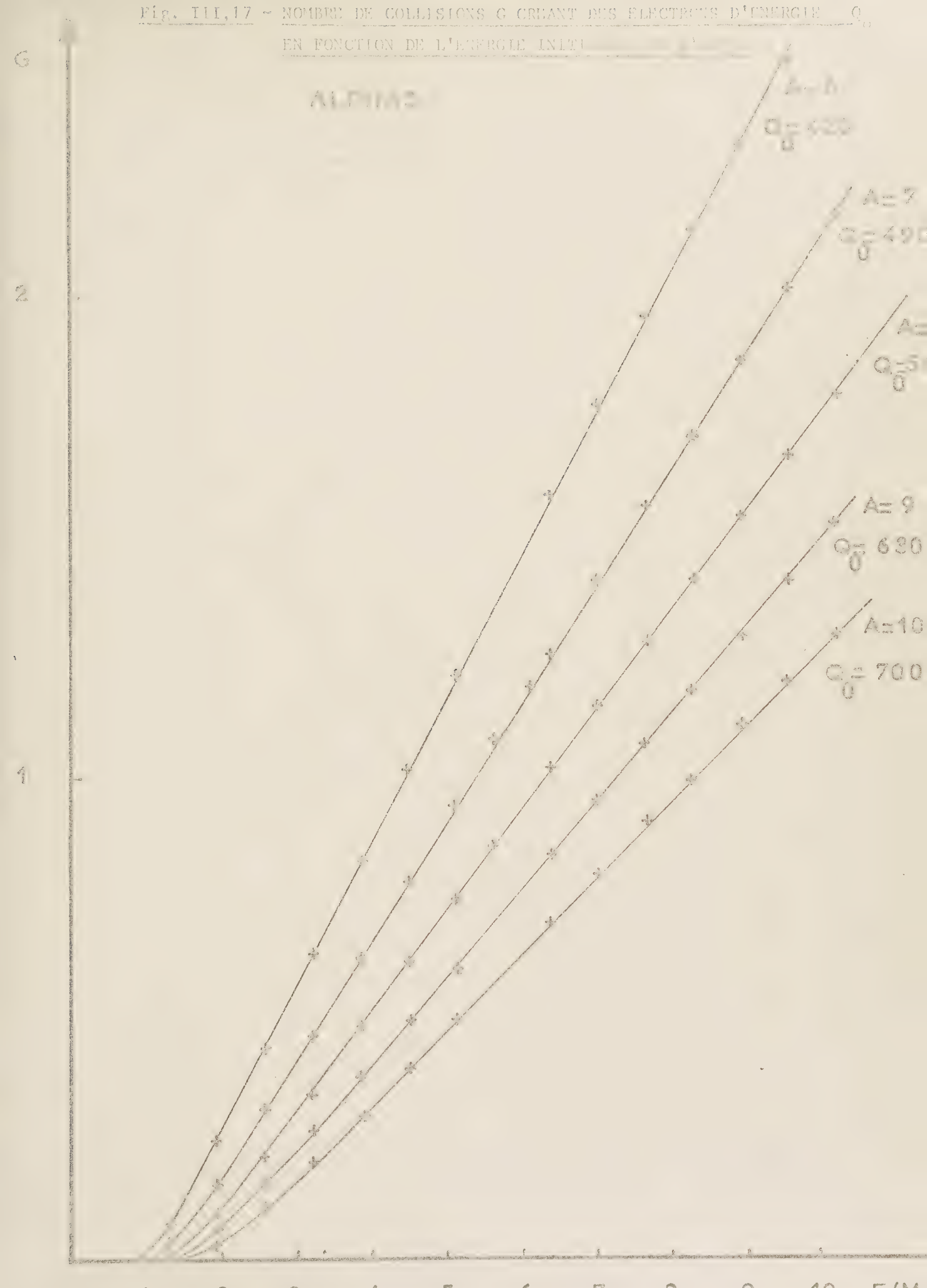


Fig. III,18 - ENERGIE TOTALE EMMENEE PAR DES ELECTRONS D'ENERGIE > Q EN FONCTION DE L'ENERGIE INITIALE DE L'ALPHA

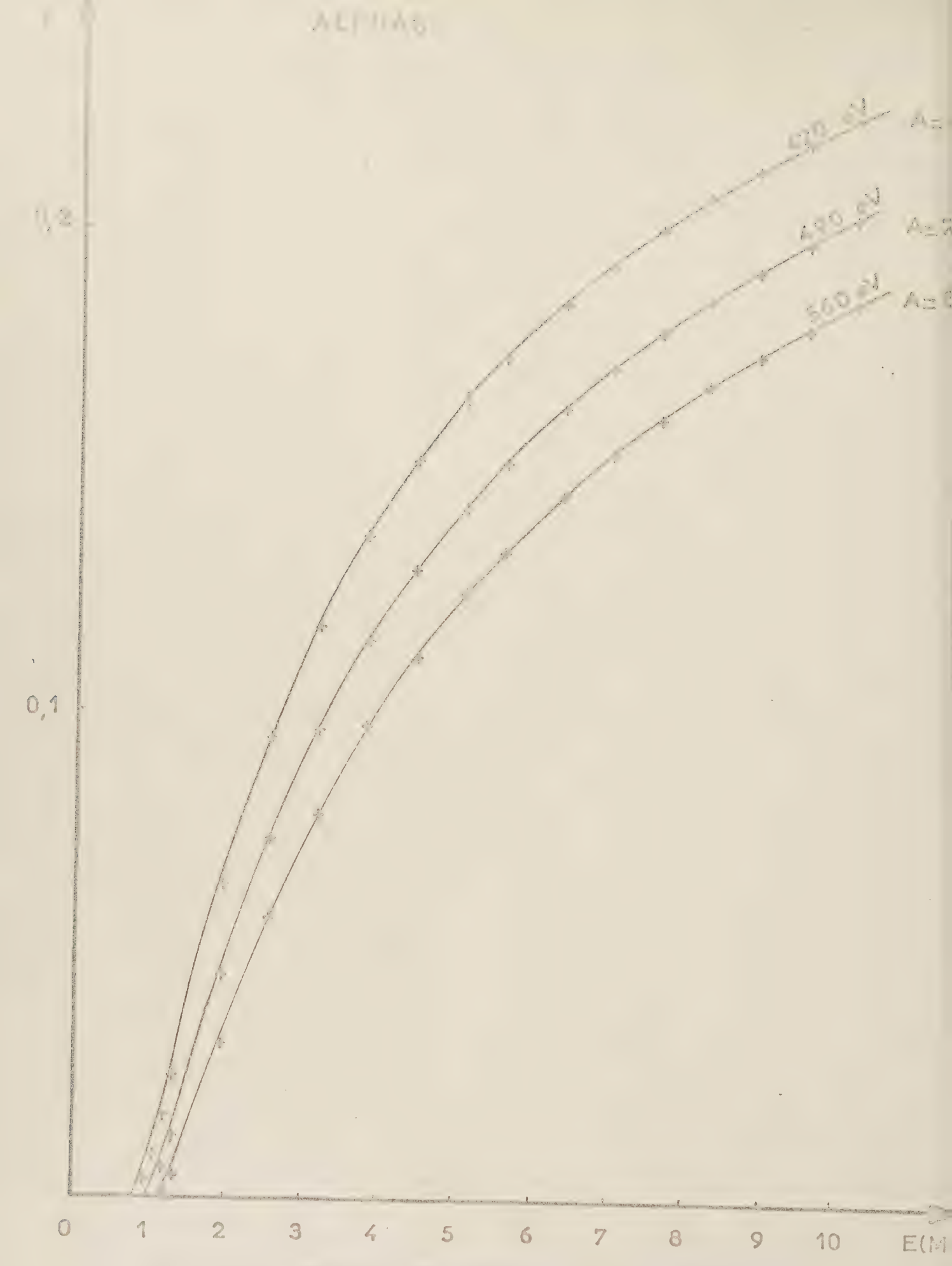


Fig. III,19 - FRACTION F DE L'ENERGIE INCIDENTE EMMENEE PAR DES ELECTRONS D'ENERGIE > ε_0

III.4.3. Tests expérimentaux possibles

Dans ce § III.4 nous avons cherché à appliquer nos connaissances sur l'interaction des électrons avec l'Anthracène, et sur les interactions d'excitons, à la scintillation.

Nous avons vu que l'ensemble des observations expérimentales s'explique par le rôle joué par l'interaction S-T dans l'annihilation des excitons singulets. Notre conclusion peut être soumise à vérification expérimentale. Il est en effet possible de calculer numériquement la forme du signal de scintillation pour des alphas de diverses énergies. Par ailleurs, on peut aussi calculer l'effet d'un champ magnétique sur la forme et l'intensité de la scintillation, puisque nous savons que le champ magnétique (4 kG) découple l'interaction T-T et donc diminue l'intensité de la "composante lente" de scintillation [47]. Nous savons aussi qu'il augmente l'intensité de la composante rapide dans le cas des électrons [66] sans doute en diminuant la probabilité de fission d'un exciton singulet. La variation de ces effets en fonction de l'orientation et de l'intensité du champ étant connues, l'effet du champ magnétique sur le signal de scintillation peut être calculé entièrement.

Si notre modèle recevait une confirmation quantitative, l'observation de la scintillation de l'Anthracène pourrait servir à l'étude de la canalisation et de la décanalisation des protons ou des alphas. On peut prévoir en effet que pour des particules de faible énergie bien canalisées, l'augmentation de longueur de la trace en direction de canalisation entraîne un accroissement de l'intensité de la scintillation. A plus forte énergie, au contraire, l'effet dominant est la diminution du nombre de collisions proches, qui fait que l'énergie emportée hors de la trace est inférieure à ce qu'on calcule avec l'équation (III,44). Alors l'intensité totale émise est plus faible que lorsque la direction de la trace est une direction quelconque du cristal.

Il existe d'ailleurs un vaste ensemble de résultats expérimentaux sur la scintillation de l'Anthracène et d'autres cristaux aromatiques

excités par des électrons, des neutrons, des protons, dentérons, alphas et ions lourds de diverses énergies. L'ensemble de ces résultats doit pouvoir être expliqué à l'aide des idées simples que nous avons utilisées dans ce paragraphe.

APPENDICE III.2.A

Molecular Crystals, 1969, Vol. 5, pp. 229-243
© Copyright 1968 Gordon and Breach Science Publishers
Printed in Great Britain

Remarks on the Process of Carrier Generation in Electron-Bombarded Crystalline Anthracene

M. SCHOTT

Group de Physique des Solides de l'Ecole Normale Supérieure‡
Toure 23, 9 Quai Saint-Bernard
75, Paris 5, France

Received August 19, 1968

Abstract—Secondary emission results show that the energy needed to create an electron-hole pair by low-energy electron bombardment of anthracene crystals is less than 7.5 eV, and that the thermalization distance of a secondary is such that initial recombination cannot account for the low yield of one pair per 400 eV obtained by Delany and Hirsch. It is suggested that columnar recombination accounts for at least part of the difference.

Preliminary results of characteristic losses of 41 keV electrons in anthracene are reported. The dominant loss, in the range 14-25 eV, is a solid state effect, tentatively assigned to collective oscillations of the π electrons. The free path for excitation of these oscillations by low-energy electrons should be very short and electron-hole pair creation would proceed largely through ionization of these plasmons.

The small value of the pair-creation energy suggests that radiative recombination inside a column could play a large role in fast scintillation processes in anthracene.

Many details are still not understood in the mechanisms of carrier generation in molecular crystals excited by light or electron irradiation. The electron is generally given initially a substantial amount of kinetic energy, but how or how fast this energy is dissipated is not known. If this dissipation is fast enough, the electron will be thermalized at a short distance of its parent hole, and this might produce a drastic decrease of the net yield. Indeed, the recombination of "cold" carriers (a bimolecular process, whereas initial recombination of an electron with its "parent" hole is monomolecular) is very efficient in anthracene, having a rate constant of the order of 10^{-6} cm^3 sec^{-1}. As the dielectric constant is low

‡ Laboratoire associé au CNRS.

and the mean free paths are very small, the theory developed by Langevin[1] for dense gases applies qualitatively.

If an electron is thermalized at a distance r_0 from its parent hole, the probability that this pair escape recombination is proportional to $\exp(-r_c/r_0)$ where $r_c = e^2/\epsilon\epsilon_0 kT$. In anthracene, where ϵ varies from 3 to 4.2 depending on the crystallographic direction, r_c is between 140 and 200 Å at 300°K. It was proposed by Kepler that r_0 was indeed small enough to account for the small yield observed in anthracene under X-ray excitation,[2] ionizing through the electrons generated by X-rays. In these experiments only one pair is collected for 3.000 eV deposited in the crystal, and Kepler suggested that only secondaries and tertiaries created with a large initial energy were able to escape from the electrostatic attraction of their parent hole, an assumption which had already been made for liquids. This energy was estimated 300–500 eV. Coppage and Kepler also proposed that the yield of the process of photoionization of singlet excitons by 1.8 eV photons was also limited by initial recombination.[3]

We would like here to discuss the conclusions which can be drawn from present experiments on electron-bombarded anthracene, concerning this problem. The following considerations are at present largely qualitative. It is hoped that they will be useful in pointing out new experimental methods, and stimulating the discussion on related problems.

1. Internal yield of cold carriers for medium-energy electron bombardment

In a very careful series of experiments, Delany and Hirsch[4] have shown that the carrier yield for electron-bombardment, when electrons having energies between 10 and 60 keV are used, is of about one pair per 400 eV deposited into the crystal, and is independent of the applied electric field up to about 10^4 V/cm. Onsager considered the role of the field on initial recombination in dense gases.[5,6] His theory predicts that the yield should increase linearly with the field if $r_0 \ll r_c$, that is if initial recom-

bination is very important. It is therefore worth investigating whether the low yield can be explained without invoking initial recombination.

2. Evidence from secondary electrons emission experiments

Some results of secondary emission coefficients of anthracene films deposited upon molybdenum substrate have been published.[7] The energy E_p of the primary electrons was comparable to the energy absorbed in the crystal for one pair collected in.[4] One can hope to get useful information from such measurements.

The relation between the yield δ (number of secondaries emitted per incident primary) and E_p is similar to that obtained with other materials (Fig. 1). Note however the low maximum yield

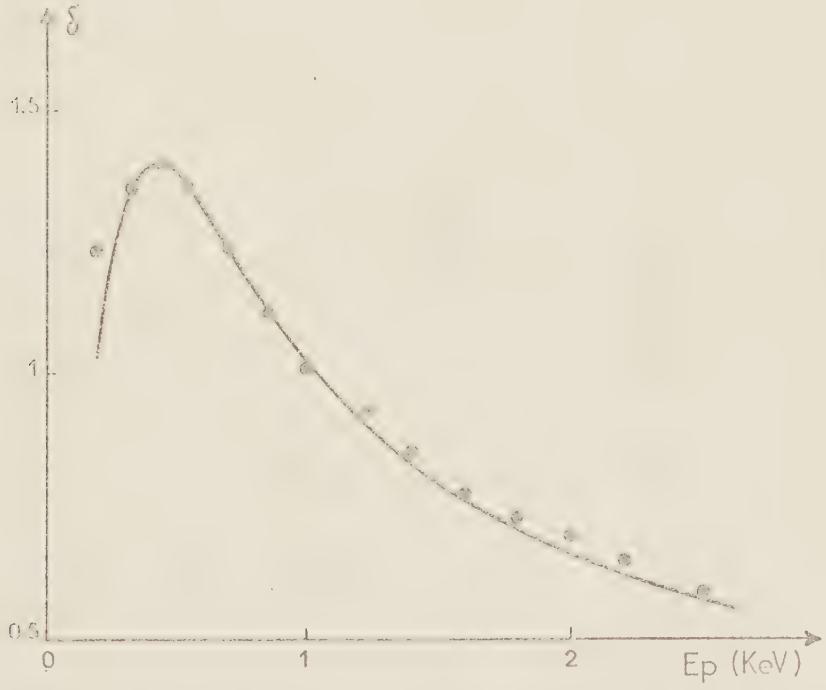


Figure 1. Yield of secondary electrons δ, versus primary energy E_p. The curve is experimental. The points are calculated using $\alpha^{-1} = 70$ Å, $\epsilon/B = 150$ eV and $R = 460 E_p^{1.62}$ (see text).

$\delta^{(m)} \sim 1.4$ occurring at a primary energy $E^{(m)} \sim 400\,\text{eV}$; $\delta^{(m)}$ in inorganic insulators are generally of the orders of 5 to 10. The yield curve was independent of temperature.

We shall apply the phenomenological theory,[8] which assumes essentially the existence of a range–energy relationship $R = AE_p^n$ for the primaries and an exponential damping of the energy of the secondaries along their path $E_s = E_{0s} \exp(-\alpha x)$. α^{-1} is the mean escape depth of the secondaries. For very slow primaries $R < \alpha^{-1}$; all their energy is absorbed within an escape depth from the surface, and the yield should be $\delta \propto E_p$, increasing with E_p. If the primaries are fast enough, they lose only a small part of their initial energy within a distance α^{-1} from the surface. Experimental evidence shows that, due to momentum randomization, energy dissipation by the primaries is essentially independent from the depth. In this case, the yield for energetic primaries is, from the range–energy relationship quoted above,

$$\delta \cong B/\alpha\epsilon A n E^{n-1} \tag{1}$$

where ϵ is the mean energy used for the creation of a secondary electron. δ is a decreasing function of E_p, and for some intermediate value of E_p, which we call $E^{(m)}$, δ will be a maximum, $\delta^{(m)}$. Relation (1) applies for $E_p \gg E^{(m)}$. B is the probability that a secondary with enough initial energy will be emitted. It is related to the solid angle in which the momentum of the secondary at the surface should lie for the electron to be emitted, which in turn is determined by the, unknown, mean energy of the secondary at the surface. B is therefore a geometrical factor less than 0.5 and generally larger than 0.1.

The experimental results for aromatics actually obey relation (1), with $n = 1.62$ for anthracene, if $E_p > 1000\,\text{eV}$ (Fig. 2). This exponent is very close to that found by Delany, based on data obtained for polystyrene by Ehrenberg and King,[9] for the range–energy relationship of 3–50 KeV electrons $R = 460\,E_p^{1.65}$ where R is in Å if E_p is in keV. Below 1 keV, the penetration depth of the primaries is no more much longer than the escape depth of the secondaries, so that the approximation leading to (1) is no more

valid. At low enough E_p, the detailed nature of the energy losses must anyway be included: for instance, if E_p becomes less than the carbon 1s electrons binding energy, the scattering by excitation of these electrons is impossible, and the range will be proportionally longer, if these processes were important.

Figure 2. Log-log plot of (EP.)
Experimental points: + phenanthrene; ⊛ anthracene; △ biphenyl.

The phenomenological theory predicts a standard form of the reduced yield curve $\delta/\delta^{(m)} = f(E_p/E_p^{(m)})$. If scattering of primaries is taken into account, the relation is

$$\delta^{(m)} = g(z^{(m)}E_p/E_p^{(m)})/g(z^{(m)}) \qquad (2)$$

where $z^n = R\alpha$ and

$$g(z) = [1 - \exp(-\alpha R)](\alpha R)^{-(n-1/n)} \cdot z^{(m)}$$

is the value where g reaches its maximum $g(z^{(m)})$. When scattering of the primaries is neglected, a relation similar to (2) holds, but with

$$g(z) = \exp[(-z^n)] \int_0^z \exp[(y^n)\,dy]$$

From relation (2), one deduces

$$\alpha^{-1} \quad A(E_p^{(m)})^n$$

$$\frac{\epsilon}{B} = \frac{E_p^{(m)}\, g(z^{(m)})}{z^{(m)}\, \delta^{(m)}}$$

As for anthracene $n = 1.62$, $z^{(m)} = 1.42$ and $g(z^{(m)}) = 0.67$, hence $\alpha^{-1} = 70\,\text{Å}$ and $\epsilon/B = 150\,\text{eV}$.

The actual yield δ is then given by

$$\delta = \frac{BE_p}{\epsilon R\alpha}[1 - \exp(-\alpha R)] = \frac{70E_p}{150R}[1 - \exp(-R/70)] \qquad (3)$$

with E_p in eV and R in Å. The calculated values of δ are plotted on Fig. 1. The agreement with the experiment is very good. The same set of parameters α^{-1} and ϵ/B fits the entire curve from $E_p = 200\,\text{eV}$, where the range of primary is less than the escape depth, to more than 3 keV where the range is of the order of 3000 Å, and where the results here discussed connect smoothly to known results.[9]

Emitted secondary electrons are far from thermalized, as the electron affinity of anthracene crystal is about 1.8 eV. Therefore, initial recombination is, in secondary emission, separated from the other recombination processes involving essentially "cold" carriers. The distance needed for the electron to lose its energy less at least 2 eV, measured straight from the parent hole, not integrated along the path, is about 70 Å, but the distance traveled before complete thermalization will certainly be much longer: the energy of the lowest lying excited electronic state in anthracene, a

triplet, is 1.8 eV. An electron having less than 1.8 eV kinetic energy will lose energy only by emitting intramolecular vibrations. The efficiency of this relaxation process can at present only be guessed. Choi and Flauss[11] calculated that the corresponding scattering time for a 1 eV electron in benzene is 10^{-14} to 10^{-13} seconds. For an effective mass of one, this corresponds to a free path of several tens of angstroms, and during this process the electron will travel another 50–100 Å from the hole. The cross section for such processes will again become small at kinetic energies below 0.3 eV, and an electron having $4kT$ kinetic energy can lose it only by emitting lattice phonons. The considerable lengthening of the thermalization length due to this range of "subvibrational" kinetic energy has already been recognized by Mozumder and Magee for liquids,[10] it should be even more important in solids.

The role of this "subvibrational" range is shown by the experiments of the Dartmouth group,[12] on the variation with applied field of the quantum yield for ionization of the ground state, by photons in the range 4–5 eV, corresponding to electrons having initially less than 1 eV kinetic energy. If Onsager's theory[5] is applied to these results, one finds r_0 of the order 80–110 Å. Imperfect correction for trapping can only make the true r_0 larger. The behavior of an electron having a given kinetic energy is independent of its previous behavior, these results imply that a secondary electron will travel another 50–100 Å from the hole before being completely thermalized. Hence $r_0 > r_c$ and initial recombination is unable to account for more than a factor of two in the internal carrier yield under electron bombardment.

Conversely, to explain that the energy deposited for one collected pair is 5–10 times more than the creation energy of the pair, would require $r_c/r_0 > 1.6$, or $r_0 < 100$Å, at 300°K which cannot be reconciled with the experimental value of α^{-1}. In addition, as α^{-1} and ϵ/B do not vary with T, if initial recombination is important and Onsager's theory applies r_c/r_0 must be independent of T, hence r_0 should be $\propto T^{-1}$ in this case.

It seems therefore that another recombination process plays a

role in limiting this yield (trapping is a too slow process). Surface recombination can be excluded, as[4] electrons are generated as far as 30 μ from the surface. For the sake of simplicity, we shall make a distinction between columnar and bulk recombination: we say that recombination is columnar if an electron has a chance to recombine only with a hole created by the same primary electron, (but not in the same ionization event) and bulk when charge densities are reasonably uniform throughout the excited region. Obviously, there is a continuous transition from the first to the second mechanism. But we shall see that there is, during the first 10^{-11} sec, a very efficient bimolecular recombination inside the same " column ", which cannot be easily avoided by collecting more rapidly the carriers at the electrodes.

3. Possible role of columnar recombination

We shall now reconsider the possibility of columnar recombination as a limiting factor for electron induced conductivity in Delany and Hirsch's experiments.[4] Along the path of the incoming electron, energy is transferred irregularly. In non-polar organic liquids, Mozumder and Magee,[10] in a detailed analysis, consider three kinds of excited region: in the first one, 100 eV or less are transferred by glancing encounters; 100 to 500 eV are deposited in blobs; more than 500 eV in short tracks. As we consider here only relatively low-energy primaries, $E_p < 60$ keV, where 1 MeV electrons, are considered in,[10] we neglect the third class of events. Even then a detailed calculation would be extremely tedious, and useless at the present time. We shall consider that an essential feature of the process is that energy is deposited in the crystal in discrete events, and to get an order-of-magnitude understanding, we assume that the ionization is contained into similar, but not necessarily identical, spherical micro-volumes (see below); as the particle loses energy, these volumes become closer, and when the energy of the particle has fallen below a few keV they overlap, forming a unique elongated volume, which we shall take as a circular cylinder.

In these volumes, there is competition between recombination and diffusion, and we shall roughly estimate their relative influence in the two types of excited regions, cylindrical and spherical.

Consider first the cylindrical track at the end of the path. We shall assume that initial recombination, if present, is an instantaneous process, which leaves in the track at time $t = 0$ a concentration $n(0)$ of electrons and holes in their lowest energy state of small mobility. After initial recombination has ended, the time variation of the number of free carriers is determined by the competition of diffusion and columnar recombination. We characterize diffusion by the relaxation time of this variation, if due to diffusion alone, $t_d = R_0^2/4D$ in cylindrical geometry for small times, even for a source of finite content.[13] R_0 is the radius of the cylindrical track, different, although probably not much, from r_0, and D the carriers diffusivity. In time t_d, the concentration at the boundary of the cylinder would decrease by less than 50% due to diffusion alone. Recombination is characterized by the "instantaneous" lifetime $(Rn)^{-1}$ of the carriers, a function of time. R is the free carriers recombination rate constant.

Assume first a constant ionization density along the track and let θ be the time where $Rn(\theta) = t_d^{-1}$, as $n(\theta)$ is finite, $\theta < t_d$. We neglect diffusion and assume that only recombination takes place before time θ, and inversely that recombination is negligible after θ. Then the total number N_c of pairs which can be collected is $n(\theta)$ times the initial volume of the track

$$N_c = n(\theta)\pi R_0^2 \lambda = \frac{4\pi D\lambda}{R} \tag{4}$$

where λ is the length of the track. Note that N_c is independent of R_0.

The ionization density is in fact not constant, but its gradient along the track is less than its gradient normal to the track, so that diffusion along the track may also be neglected. Therefore the final density along the track will be constant and equal to $(Rt_d)^{-1}$, but attained at different times. If somewhere on the track, $n(0)$,

considered just after initial recombination, is less than $(Rt_d)^{-1}$, then in the present model no columnar recombination takes place there. If $n(0) > (Rt_d)^{-1}$ throughout, N_c is given by (4). We consider that the track is continuous as soon as the energy of the primary is less than 3 keV, this is consistent with our calculation on the spherical microvolumes (see below). Whatever R_0, it is clearly of the right order of magnitude. We know from the previous paragraph that, for a 3 keV electron, $\lambda \sim 0.3\,\mu$, hence $N_c \sim 10$ pairs. This is the maximum number one should expect for a cylindrical track, when this model applies, as recombination will not be negligible at all after θ, because electrons and hole diffuse together out of the cylinder, and still interact electrostatically. Initial recombination can only make it smaller by lowering $n(0)$ below $(Rt_d)^{-1}$.

Recombination inside an isolated "spherical" microvolume can be treated in the same way, but here we need to know the average initial radius of the microvolume, R_0, that is after initial recombination. We take the same t_d although diffusion is slightly more efficient here. The number of pairs left in each of the spheres after time t_d, N_s, will be:

$$N_s = v_s \cdot n(\theta) = \frac{4\pi R_0^3}{3} \frac{4D}{R_0^2 R} \cong 6 \cdot 10^5 R_0$$

If $R_0 \cong 150$ Å, (therefore $t_d \cong 10^{-11}$ sec, or 10 to 100 times the thermalization time of the electron) $N_s \cong 1$. As the recombination still goes on as the carriers tend to diffuse together away, especially if microvolumes are near enough to overlap after some time, N_s is certainly <0.5 and columnar recombination will explain the observed yield, provided the average energy deposited in a single microvolume is >200 eV which seems reasonable. This value of R_0 is compatible with the value of r_0 computed above, and the track of 200 eV electron is short enough, so that the microvolumes may be considered to be spherical, in the first approximation. Any deviation from sphericity would tend to make N_s smaller. In addition, we know that the range of a 3k eV electron is about 3000 Å; its energy is about that deposited

in 12–15 microvolumes, which therefore will overlap enough to form a cylinder.

These very rough estimations predict the following:

as only a minor fraction of the energy is deposited in the column as soon as $E_p > 3\,\mathrm{keV}$, one expects the total yield per primary to be there proportional to the number of microvolumes, that is, in our oversimplified model to E_p as found in[4]. On the other hand, for $E_p < 3\,\mathrm{keV}$, the yield should reflect the range–energy relationship, and vary as $E_p^{1.67}$, through equation (4), down to the energy where secondary emission becomes important. This range will be difficult to explore experimentally, as the vicinity of the electrode will introduce spurious effects.

as columnar recombination ensures a substantial reduction of the yield, any effect of temperature on the generation process itself will be washed out, except if very prominent, if trapping, bulk recombination and surface effects are avoided in the collection of generated carriers. The temperature dependence of the yield should be given by the temperature dependence of D/R, these parameters referring to free carriers, as trapping, at any temperature, is negligible during columnar recombination (but not always during collection on the electrodes of the remaining carriers), and by the temperature dependence of R_0 if R_0 depends on T.

Experiments are in progress to test these predictions.

4. Estimation of the pair creation energy under electron excitation in aromatic crystals

Some results of secondary emission from films of aromatic molecules other than anthracene have also been published,[14] the results are similar to those for anthracene, and the values for n, $E^{(m)}$ and $\delta^{(m)}$ are comparable. In phenanthrene for instance $n = 1.7$, $E^{(m)} = 360\,\mathrm{eV}$, $\delta^{(m)} = 1.7$, also $g^{(m)} = 0.66$ and $z^{(m)} = 1.32$. Hence $\epsilon/B \cong 110\,\mathrm{eV}$. Naphtalene and biphenyl give also ϵ/B in the range 100–150 eV. All these results are temperature independent below 0°C. Above 0°C the vapor pressure of the films is too high.

This gives us an upper limit, 50–70 eV, for the pair creation energy. As the valence band is very narrow, a first lower limit is given by the band gap 4–5 eV. Further insight can be given by *characteristic losses experiments*.

Monoenergetic (41 keV) electrons, with a scatter in energy of about 1 eV, were sent through an anthracene single crystal, less than 1 μ thick. The energy spectrum of the electrons transmitted with no angular scattering was recorded (Fig. 3). It is seen that

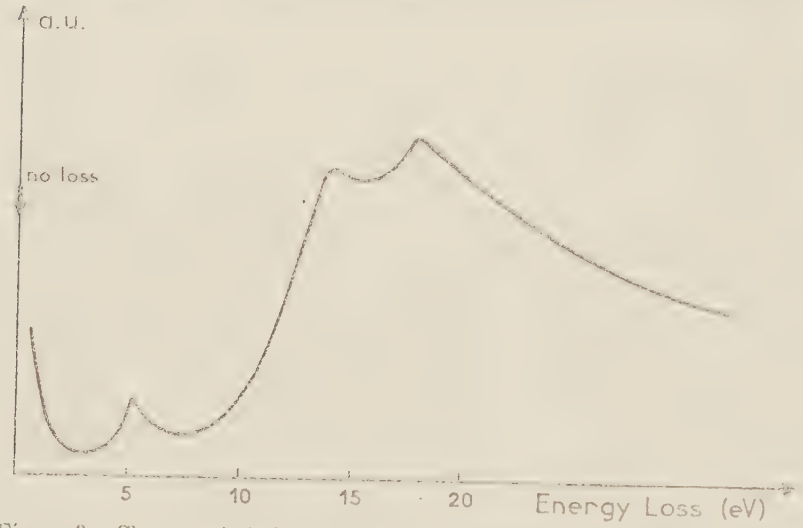


Figure 3. Characteristic losses of 41 keV electrons in anthracene. Crystal thickness: 4000 Å.

these electrons lose energy mainly by quanta of 14 and 18 eV, with a minor (40 times less) loss at 5.1 ± 0.2 eV and a long tail to higher energy losses. Direct excitation of low lying excited levels has apparently, in these circumstances, a very small probability. The mean energy loss per event is 20–22 eV. The mean free path at 41 keV is in the range 10^3 Å.

The spectrum is very different from that obtained by electron-impact on gaseous benzene where there is a prominent loss at 6.95 eV corresponding to a strongly allowed transition of the isolated molecule to an E state,[15] but is reminiscent of the

characteristic loss spectrum of 20 keV electrons through polystyrene[16] where there is a small, sharp peak at 6.97 eV, corresponding possibly to the same electronic excitation, and a large, broad peak at 21 eV.

A tentative explanation of the anthracene characteristic losses spectrum would be that the 5.1 eV corresponds to the strongly optically allowed transition to the $^1B_{3u}^-$ state near 2400 Å, and that the larger loss is due to a solid state effect, which might be a collective oscillation of the π electrons. In this case, the electron exciting a plasmon would be scattered by a very small angle, and the relative probability of exciting an exciton could be larger than the observed value. There is no detailed theory of plasmons excitation in filled bands in insulators, but the scattering cross section for this process is likely to vary very rapidly with E_p (as E_p^{-2} for metals). Plasmon excitation would then be a very efficient process for low energy electrons as used in secondary emission experiments (free paths in the range 10–100 Å).

How such a state ionizes is not known. It is not likely to decay in more than one pair (although the secondary electron might be able to ionize another molecule in the crystal). If it does so through a super-excited state, there will even be competition with vibrational relaxation and ionization may well have a yield of less than one, but, according to the secondary emission results, this yield should be larger than 0.2. The average energy deposited in the crystal per pair would therefore be somewhat more than 20 eV. This could be further substantiated by extending the characteristic losses experiments toward lower energies.

5. Finally, a comparison suggests itself with the scintillation yield of anthracene under electron irradiation. It is known that this yield is of about one photon per 60 eV deposited in the crystal.[17] This value, much lower than that found in inorganic scintillations, has been related to energy loss by vibrational relaxation and bimolecular quenching of the excitons. As carrier recombination is known to have a radiative yield of $\sim$0.4,[18] a low value of the pair creation energy might suggest that recombination of free

carriers play in the fast scintillation process a more important role than previously thought.

In a recent paper, Perkins studied the fluorescence of anthracene under X-ray irradiation[19] and he concludes too, that the pair creation energy is about 27 eV. The agreement with the value given above and deduced from completely different experiments, is satisfactory

The case of luminescence is a little more involved than that of conductivity, as bimolecular annihilation of the excitons created by bimolecular recombination of the carriers as well as directly, will decrease the scintillation yield, by a mechanism similar to that outlined above for carriers. In a spherical microvolume as considered in Section 3, diffusion and bimolecular annihilation of singlet excitons, will complete: the average number of singlets surviving, if we neglect singlet-triplet interactions, can be roughly estimated as

$$N_s^{(s)} = \frac{4\pi R_0^3}{3} \times \frac{4D^{(s)}}{R_0^2 \gamma_{ss}}$$

and as $D^{(s)}/\gamma_{ss} = 2 \cdot 10^{-3}/4 \cdot 10^{-8} \cong 5 \cdot 10^4$ cm^{-1}

$$N_s^{(s)} \simeq 8 \cdot 10^5 R_0$$

and in the cylinder

$$N_c^{(s)} = \frac{4\pi D^{(s)}}{\gamma_{ss}} \cong 20$$

as here $t_d \cong 10^{-12}$ to 10^{-11} sec, few excitons will deactivate radiatively during this time.

As only 10^{-3} of the singlet-singlet annihilations is followed by ionization, these will not contribute back to conductivity.

In the case of triplets $D^{(t)}/\gamma_{tt} \gtrsim 10^7$ cm^{-1}, and triplet-triplet annihilation *in the column* will be less efficient.

Acknowledgements

The help of Dr. Gauthé in performing the characteristic losses experiments is gratefully acknowledged.

This work was supported by the D.G.R.S.T. under contract no. 66.00.299.

REFERENCES

1. Langevin, P., *Annales chim. et phys.* 28, 287, 433 (1903).
2. Kepler, R. G. and Coppage, F. N., *Phys. Rev.* **151**, 610 (1966).
3. Coppage, F. N. and Kepler, R. G., *Mol. Cryst.* **2**, 231 (1967). The temperature dependence published in this paper is in error. The yield changes between 220 and 300°K by at most a factor 2 (unpublished results, and communication by Dr. Kepler).
4. Delany, J. and Hirsch, J., in the press.
   Delany, J., Thesis, London (1967).
5. Onsager, L., *Phys. Rev.* 54, 554 (1938).
6. See also Silver, M., and Jarnagin, R. C., *Mol. Cryst.* **3**, 461 (1968).
7. Matskevich, T. L. and Mikhailova, E. G., *Sov. Phys. Solid State* **2**, 655 (1960).
8. Dekker, A. J., *Solid State Physics* (Seitz and Turnbull eds.), **6**, 251 (1958).
9. Ehrenberg, W. and King, D. E. N., *Proc. Phys. Soc.* **81**, 751 (1963).
10. Mozumder and Magee, J. L., *J. Chem. Phys.* **47**, 939 (1967).
11. Choi, S. I. and Flauss, E., unpublished.
12. Hornig, J. F., Batt, R. Y. and Braun, C. L., 4th Molecular crystal symposium Enschede, the Netherlands (1968), p. 126 of the abstracts (and references cited therein).
13. See for instance Crank, J., *Mathematics of diffusion.*
14. Martsinovskaya, *Sov. Phys. Solid State* 7, 661 (1965).
15. Skerbele, A. and Lassettre, E. N., *J. Chem. Phys.* **42**, 395 (1965).
16. Swanson, N. and Powell, C. J., *J. Chem. Phys.* **39**, 630 (1963).
17. Birks, J. B., *The theory and practice of Scintillation Counting*, Pergamon (1964).
18. Helfrich, W. and Schneider, W. G., *J. Chem. Phys.* **44**, 2902 (1966).
19. Perkins, W. G., *J. Chem. Phys.* 48, 931 (1968).

APPENDICE III.2.B

Molecular Crystals and Liquid Crystals. 1970. Vol. 10, pp. 399–409
Copyright © 1970 Gordon and Breach Science Publishers
Printed in Great Britain

Yield of Carrier Generation in Organic Solids Under Electron Bombardment. II

M. SCHOTT

Groupe de Physique des Solides de l'Ecole Normale Supérieure†
Tour 23
9 quai Saint-Bernard
Paris 5e

Received February 10, 1970

Abstract—The yield of carriers generated in organic solids by electron bombardment, or by X- or γ-rays, should be independent of the primary electron energy above 5 keV, independent of the field applied to the solid between $\sim 10^3$ and a critical field of about 10^4 V/cm at room temperature, and roughly proportional to temperature in this range. Above the critical field, the observed yield should increase with the applied field and be very weakly temperature dependent. The comparison of the yields in different materials is a way of investigating the mechanisms of thermalization of secondary electrons, as the only other material-dependent parameter, the optical dielectric constant, is only slightly variable.

The yield of carriers generated by low energy (MeV) protons, deutons and alpha-particles should be proportional to the particle track length, and should vary with temperature and with electric field (normal to the track), approximately as the yield under electron bombardment.

1. Introduction—The Model Used

In this note, we discuss some implications of a model recently proposed[1] to account for the results obtained by Delany and Hirsch in their study of electron-bombarded anthracene[2]: a yield of one pair for 400–450 eV, independent of the energy of the primary electron, and of the field applied to the anthracene crystal to collect the charges, at least up to 10^4 V/cm. Another explanation had been put forward[3]: that most of the generated electrons recombine with their "parent" hole ("initial recombination", first discussed by Onsager[3]); this is a monomolecular process. We shall compare its implications with those of the present model, in Sec. 3.

† Laboratoire associé au C.N.R.S.

The *model used* is basically the following: most of the pairs created do separate, that is, " initial recombination " of pairs is unimportant, and does not account for the low yield found. But the carriers thermalize essentially inside the cylindrical track, or roughly spherical spur, where they were created. In these small volumes, the carrier density is initially very high. The carriers can leave these volumes by diffusion, if the field applied to the solid is low, or by drift in that field if it is high enough. On the other hand they can recombine *bimolecularly* inside the spur, or track. The order of magnitude of the number of carriers left for collection will then be essentially determined by the extent of bimolecular recombination before diffusion or drift begins to be effective: for short times, the correct approximation is the reverse of that assumed by Jaffé[4] in his theory of columnar recombination (prescribed diffusion). In the previous paper[1] only the low field case was considered.

One can obtain easily an upper limit of the critical field, above which drift takes over diffusion in competing with recombination, by comparing in the differential equation for the time variation of the carrier density

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \mu \mathscr{E} \operatorname{grad} n + \mathscr{D} \Delta n - \mathscr{R} np$$

the first, drift, term to the second, diffusion, term, at $t = 0$, as Kramers first noticed.[5] The ratio of these two quantities is $\approx kT/e\mathscr{E}R_0$ where R_0 is the radius of the track, or spur. Using—for anthracene for instance—$R_0 \approx 150\,\text{Å}$ we get $\mathscr{E}_{\text{crit}} \approx 2\ 10^4\,\text{V/cm}$ at 300 °K. Fields lower, resp. higher than this critical field, will be referred to below as low, resp. high, fields. Around the critical field, diffusion, drift, and electrostatic interaction of the charge clouds will all be comparable.

2. Field and Temperature Dependence of the Quantum Yield Limited by Columnar Recombination

1. Low Applied Fields

Assuming for simplicity an isotropic solid, the characteristic time for relaxation by diffusion is $\sim R_0^2/4\mathscr{D}$ and the number of carriers escaping recombination from a cylindrical track of length λ is[1]:

$$N_c \approx \frac{4\pi\mathscr{D}}{\mathscr{R}}\lambda \tag{1a}$$

and for a spherical spur of radius R_0

$$N_s \approx \frac{4}{3}\frac{4\pi\mathscr{D}}{\mathscr{R}}R_0 \tag{1b}$$

where $\mathscr{D}$ is the diffusion coefficient and $\mathscr{R}$ the recombination rate constant of the carriers. The applied field does not, of course, appear, and in this range, the yields are predicted to be *independent of the applied field* $\mathscr{E}$, if the recombination of a carrier with a carrier of opposite sign from another spur is negligible, that is, for not too low fields.

As an electron forms a cylindrical track in the last 2500–3000 Å of its range only, all its energy in excess of ~3 keV is deposited in spurs, and the number of collected carriers is predicted to be *proportional* to the number of spurs, that is *to the primary energy*.[1] A secondary electron of high initial energy will similarly lose energy by forming at first spurs, and then a track. The number of tracks therefore increases with the primary energy, but the total energy deposited in tracks is always a small fraction of the primary energy as soon as the latter is about 10 keV.[6] In addition, diffusion is less effective in tracks than in spurs, so that the number of collected charges is determined by N_s, times the number of spurs, and not by N_c.

In the case of low-energy heavier particles (protons, deutons, α-particles) the ionization loss is much larger, and a cylindrical continuous region of excitation is generated along the track. Formula (1a) will apply simply, provided the energy of the incident particle is low enough, so that no high-energy secondary electron is generated. The carrier yield is then *proportional to the track length*, not to the incident particle energy (non constant yield).

In both cases, Eq. (1) give an upper limit: as the electron and hole clouds expand together, recombination will continue, lowering a little more the number of collected charges. Comparing the numerical predictions of Eq. (1b) with the experimental results for anthracene,[2] one expects a further decrease by a factor of 2.

Both formulae contain only $\mathscr{D}/\mathscr{R}$. But $\mathscr{D} = (kT/e)\mu$ and it was shown long ago by Langevin[7] that in dense gases $\mathscr{R} = (\mu_+ + \mu_-)e/\epsilon\epsilon_0$,

and we know that this applies also in aromatic crystals provided μ/ϵ is replaced by a suitable space average.[8] Therefore, we can rewrite (1)

$$N_c \simeq \frac{2\pi\epsilon\epsilon_0 kT\lambda}{e^2} \tag{2a}$$

and

$$N_s \simeq \frac{8\pi\epsilon\epsilon_0 kTR_0}{3\quad e^2} \tag{2b}$$

The extra factor of $\frac{1}{2}$ coming from $\mu_+ \approx \mu_-$.

The energy loss mechanisms of particles and electrons are not expected to be much temperature dependent, and therefore the yields will be approximately *proportional to* T, provided the field is large enough to make carrier trapping and space charge effects negligible, so that columnar recombination is the only carrier loss mechanism. Preliminary results seem to confirm this dependence.[9]

The yields depend on the material only through ϵ, λ and R_0. Equations (2) then allow some simple predictions. For instance, all aromatic hydrocarbons have C/H ratio between 1 and 2, and the loss under particle bombardment are mainly due to carbon, therefore they will all have comparable yields, proportional to their dielectric constant, and to the inverse of their density. The dielectric constant to be considered in polar materials depends on the frequency of their relaxation processes. As all columnar recombination is over in a few $10^{-11}s$, generally the optical, and not the static, dielectric constant should be chosen. They may however be exceptions, such as $C(CH_3)_3Cl$ whose relaxation lies at millimeter wavelengths. Through R_0, the yield under electron bombardment will be sensitive to the thermalization processes, and this gives a simple method for investigating these processes.

2. High Applied Fields

Large fields can be sustained by good quality aromatic crystals (above 10^5 V/cm) and even larger fields by plastic sheets (up to 10^6 V/cm). Let us therefore consider their influence in a simple model, applicable to electron excitation: we approximate a spur by a spherical volume (radius R_0) filled at time $t = 0$ with uniform and equal densities n_0 of electrons and holes, that is, we assume the thermalization of electrons having a few eV's kinetic energy to be

infinitely rapid. This is a serious limitation, as in a time $10^{-11}s \sim R^2/4\mathscr{D}$ a carrier with $\mu \simeq 10^2$ cm^2/Vs drifts by 100 Å in a field of 10^5 V/cm. The analysis is therefore valid only for materials in which the thermalization processes are very rapid, as seems to be in aromatic hydrocarbons.

Let $\mathscr{E}$ be the applied field, $\mu^* = \mu_+ + \mu_-$ in the direction of $\mathscr{E}$. Neglecting diffusion and electrostatic interaction of the clouds, the total number N'_s of pairs left when the electrons and holes clouds are separated is

$$N'_s = \int_0^\infty n(t)\, dV_r(t) \tag{3}$$

where $n(t) = n_0\ (1+\mathscr{R}n_0 t)^{-1}$ is the recombination-limited density and $V_r(t)$ the volume of clouds overlap. Then

$$N'_s = N_0\,[\tfrac{3}{2}(\xi - \xi^3)\log(1+\xi^{-1}) + \tfrac{3}{4}\xi^2 - \tfrac{3}{4}\xi]$$

if $\xi = \mu^*\mathscr{E}/2R_0\mathscr{R}n_0$. The high field limit $\xi \ll 1$, which has probably no physical meaning, gives

$$N'_0 \simeq N_0\left[1 - \frac{9\mathscr{R}}{16\pi R_0^2 \mu^* \mathscr{E}} N_0\right]$$

Conversely, if $\xi \ll 1$, that is $\mathscr{E} < (3N_0/2\pi R_0^2)(\mathscr{R}/\mu^*) \sim 5.10^5$ V/cm in anthracene

$$N'_s \simeq \frac{\pi R_0^2 \mu^*}{\mathscr{R}} \mathscr{E}\,[K - \log \mathscr{E}] \tag{5}$$

with $K = \log[(3N_0/2\pi R_0^2)(\mathscr{R}/\mu^*)] - \tfrac{1}{2}$. Here again, $\mathscr{R}$ and μ^* enter only through $\mathscr{R}/\mu^* = e(\epsilon\epsilon_0)^{-1}$ if Langevin theory applies. A large increase of the carrier mean free path and therefore of μ^*, or a large change in the mobility anisotropy could cause a deviation from the above value of $\mathscr{R}/\mu^*$ at large fields, but we know that neither happens at least up to 2.10^5 V/cm at 300 °K in anthracene.[10]

In this range $\mathscr{R}/\mu^*$ will be about the same, and independent of temperature, in all non-polar organic solids, and the properties of thermal carriers do not play any role in the observed yield.

At high fields, say a few 10^4 V/cm, we expect the yield of carriers under electron bombardment to be approximately *independent of temperature and proportional to the applied field and the primary electron energy*. It can vary for different materials due to difference

in the thermalization processes, expressed in R_0^2. N_0 entering only through its log in (5), it will be difficult to get information about the initial yield in this range also.

However, at still higher fields, and at least above

$$\mathscr{E} \gg \frac{3N_0 e}{2\pi R_0^2 \epsilon\epsilon_0}$$

$N \to N_0$ and the initial yield may be obtained. These were the conditions where Martin and Hirsch[11] recently obtained yields of about 1 pair per 30 eV at very high fields ($\sim$10 V/cm) in thin plastic sheets.

The case of a heavier particle, forming a cylindrical track, is similar. The effect of the electric field component perpendicular to the track will also be to separate two cylindrical charge distributions. The problem has been considered by Kramers[5] for slightly different conditions. As for electron bombardment, one finds at very high fields

$$N_c = N_0\left(1 - \frac{K_c N_0}{\mathscr{E}\sin\alpha}\right)$$

and at lower fields:

$$N_c = K_s \lambda \mathscr{E} \sin\alpha [K_s' - \log(\mathscr{E}\sin\alpha)]$$

α being the angle between the axis of the column and the direction of $\mathscr{E}$, assumed to be different of zero. K_c, K_s and K_s' depend somewhat on the exact initial carrier distribution assumed (uniform, gaussian etc.). The same qualitative conclusions as for electron bombardment are therefore valid for particles; the yield will be less variable for different materials, as only $R_0\lambda$, and not R_0^2 enters in N_c, and will depend on the angle α. All these conclusions are summarized in Fig. 1, for the case of electron bombardment.

3. Field and Temperature Dependence of the Quantum Yield with Initial Recombination

In the theory of initial recombination, a similar expression is obtained.[3] If the electron is thermalized at a distance r from its parent hole, then the escape probability is at zero field $\exp -r/r_c$ where r_c is a critical distance

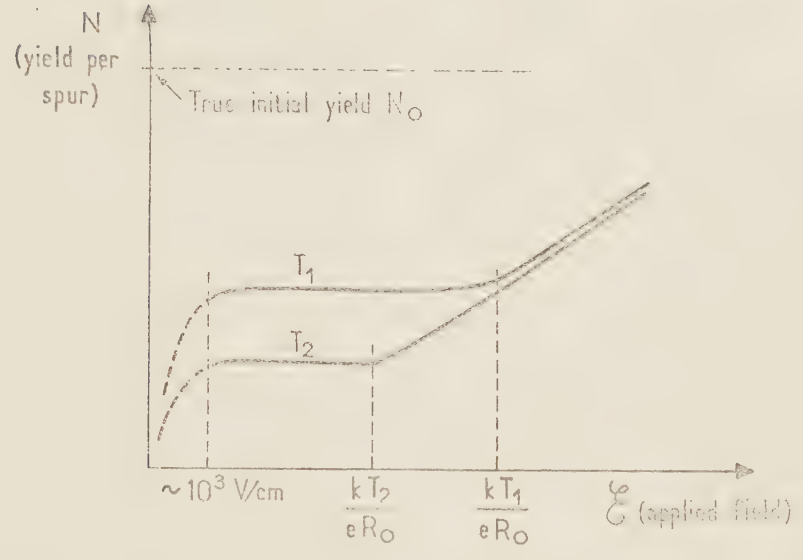


Figure 1. Yield *vs* electric field curve for electron bombardment. N is proportional to the primary energy throughout. In the low field region $N \propto T$. At high fields (not shown) the yield will saturate and reach the value N_0. In anthracene, the critical field kT/eR_0 is about 2.10^4 V/cm at 300°K, assuming $R_0 \sim 150$ Å.

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT} \tag{6}$$

The mean escape probability P has been computed by Schmidt and Allen[12] assuming that the thermalization distances have a gaussian distribution of mean b, which may or may not depend on the electron initial kinetic energy.

$$P = 4\pi^{-1/2}\int_0^\infty x^2 \exp\left[-x^2 - \frac{r_c}{bx}\right] dx \tag{7}$$

For anthracene, we know from secondary emission and from Perkins' experiments[15] that initially one pair is created per 27–30 eV deposited in the crystal. But only one pair per $\gtrsim 400$ eV is collected for clearing fields $\lesssim 10^4$ V/cm, hence $P \lesssim 0.07$ corresponding to $b/r_c \lesssim 0.3$ hence $b \lesssim 70$ Å in contradiction with the value obtained in the secondary emission experiments: 70 Å to decay only to a final kinetic

energy $\gtrsim 1.6$ eV (electron affinity of the anthracene crystal).

Let us compare the predictions of the "initial recombination" theory as regards the temperature dependence. When b/r_c varies from 0.35 to 0.1, $P \alpha (b/r_c)^{2.8}$ to a very good approximation. Below 0.1, P decreases even more rapidly. Hence, should initial recombination be dominant, the observed quantum yield, extrapolated to zero field, would be close to $\alpha T^{2.8}$ between 100 and 300 °K if we assume b constant. Such a temperature dependence is actually found in saturated hydrocarbon liquids between 270 and 370 °K.[12]

Therefore a precise measurement of a temperature dependence of the quantum yield under electron bombardment will be of considerable help in choosing between columnar and initial recombination. It has also been shown by Onsager[3b] that the field dependence of the quantum yield, when limited by initial recombination is of the form

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{e^3}{2 \mathscr{D} k^2 T^2} \mathscr{E} \right) \qquad (8)$$

that is, the yield should increase linearly with the field, extrapolate at zero field to a finite value, which however is unobservable due to other competing processes (trapping, general bulk recombination...). Experimental results published up to now[2] do not agree with this, showing a constant yield, when corrected for trapping, up to 10^4 V/cm. However, when an anthracene crystal is excited with UV photons just above the gap, generating very low energy electrons (<1 eV kinetic energy), the field dependence of the quantum yield follows a law similar to (8), with $r_c \sim 100$ Å, indicating that initial recombination is dominant for these very low energy hole-electron pairs.[13]

However, $e^3/2 \mathscr{D} k^2 T^2$ is a small quantity, and the necessary corrections make the yield-field curve somewhat uncertain, so that these results cannot reliably enough distinguish between columnar and initial recombination under electron bombardment.

4. Delayed Recombination Luminescence

Finally, we may mention yet another possible crucial experiment: in a given pair, created from a singlet ground state molecule, the electron and hole spin are correlated. If initial recombination takes

place before this correlation is lost, only singlet excited states will be formed in recombination, a small fraction of which —2% at 300 °K— will decay through the triplet state by intersystem crossing. Very few triplets will be formed by recombination in this case, and delayed fluorescence will be very faint. In columnar recombination, as the electron and the hole come, generally, from different pairs, there will be no such correlation, and by columnar recombination singlets and triplets will be formed in the same ratio as in ordinary bulk recombination, that is 3 triplets per singlet.[14] In fact, as we already noted, columnar recombination is just one form of bulk recombination. In this case, recombination will generate a very intense delayed fluorescence. In electron excitation, as a relatively small number of pairs is generated within a given spur, there might be some residual spin correlation, that is, a given electron has a non-zero probability to recombine *by chance* with its parent hole, and a triplet-to-singlet ratio slightly smaller than 3 will not contradict the columnar recombination hypothesis.

In his experiments, using electrons generated by X-ray irradiation on anthracene crystal, Perkins[15] finds a total triplet-to-singlet ratio of 1.5; but some singlets, and a smaller number of triplets, are generated by the electrons, and the final ratio for excitons generated by recombination is probably close to 3.

This result is in agreement with the columnar recombination hypothesis. It can be reconciled with initial recombination if the spin correlation is lost in a time much shorter than the time needed for the excited electron of the pair to thermalize. It is generally agreed that this latter time is very short, 10^{-13} to at most $10^{-12}s$. Only a very efficient process can be invoked to reverse the electron spin so rapidly. We shall not treat this problem quantitatively here. However, we should note that intersystem crossing rate constants in the singlet manifold are much smaller than needed here. Also the rate constant at threshold (kinetic energy of the electron, 1.8 eV), for the exchange process by which the electron loses energy and a triplet exciton is created, as calculated by Hernandez[16] and without any allowance for vibrational overlap which would decrease it, is only $10^{9}s^{-1}$, which falls short by 4 orders of magnitude. Possible flaws in Hernandez's theoretical treatment, such as neglect of configuration interaction of discrete states with a continuum, would

hardly account for this discrepancy, and the spin randomization during thermalization will probably not occur.

Even if the randomization does occur, the initial recombination will account for Perkins' results only with an additional *ad-hoc* assumption: as each spin reversal generates one triplet, a very large triplet-to-singlet ratio is now possible, and one must assume that just enough electrons generate triplets, to give a final ratio equal to that observed in bulk recombination. This assumption can be contradicted only by looking at materials other than anthracene, as such a compensation is not likely to occur very often.

5. Conclusion

Therefore, in addition to the field dependence already mentioned,[1] the temperature dependence of the quantum yield, and the importance of delayed fluorescence generated by carrier recombination, give two other ways of testing the relative importance of columnar and initial recombination. In the case of an aromatic hydrocarbon crystal, such as anthracene, irradiated with electrons—directly or through X-rays—the experimental results up to now favor the columnar recombination.

Initial recombination in anthracene should be a relatively inefficient process, dominating only when the electron is generated with a small kinetic energy.

Acknowledgements

This work was supported by the D.G.R.S.T. under contracts 66.0299.01 and 70.02.159.

REFERENCES

1. Schott, M., *Mol. Cryst.* **5**, 229 (1969), Paper I.
2. Delany, J. and Hirsch, J., *J. Chem. Phys.* 48, 4717 (1968).
3a. Kepler, R. G. and Coppage, F. N., *Phys. Rev.* **137**, 610 (1966).
3b. Onsager, L., *Phys. Rev.* 54, 554 (1938).
4. Jaffe, G., *Ann. Phys.* (4) 42, 303 (1913).
5. Kramers, H. A., *Physica* 18, 665 (1952).
6. Hummel, A. and Allen, A. O., *J. Chem. Phys.* **46**, 1602 (1968).

7. Langevin, P., *Ann. Chim. et Phys.* **28**, 287, 433 (1903).
8. Morris, R. and Silver, M., *J. Chem. Phys.* **50**, 2969 (1969).
9. Sansal, B., Private communication.
10. Hoesterey, D. C., unpublished.
11. Martin, E. H. and Hirsch, J. *Sol. St. Comm.* **7**, 783 (1969). However in this paper $\mathscr{R}$ and μ seem to be mutually inconsistent.
12. Schmidt, W. F. and Allen, A. O., *J. Phys. Chem.* **72**, 3730 (1968).
13. Hornig, J. F., Batt, R. H. and Braun, C. L., Abstracts, 4th Molecular Crystal Symposium P. 126 (1968).
14. Helfrich, W. and Schneider, W. G., *J. Chem. Phys.* **44**, 2902 (1966).
15. Perkins, W. G., *J. Chem. Phys.* **48**, 931 (1968).
16. Hernandez, J., *Phys. Rev.* **169**, 746 (1968).

APPENDICE III.3.C

Une perturbation de la recombinaison ne saurait expliquer que le rendement de création de porteurs par les électrons, observé dans [9] et [10], soit anormalement élevé.

- Si on veut maintenir l'idée que les résultats de A et B sont viciés par un phénomène perturbateur propre à la surface, on peut également supposer que les conditions de recombinaison ne sont pas représentatives de ce qu'elles sont en volume. Le seul paramètre sur lequel on puisse jouer est le champ électrique local, si on suppose que la zone de création est entièrement contenue dans une barrière de surface. Celle-ci aura un double effet. D'abord elle assistera ou empêchera l'extraction de la zone de surface du porteur qui se déplace en volume. La valeur élevée du rendement, et l'égalité des rendements observés en trous et électrons sur simple inversion du champ, exigent que la barrière soit une barrière d'accumulation des trous à la cathode, et des électrons à l'anode, quelles que soient les électrodes, le fait que celle-ci soit cathode ou anode étant uniquement déterminé par le sens du champ ; il faut en outre que la barrière soit insensible à la valeur de la différence de potentiel appliquée sur l'échantillon. En admettant l'existence d'une telle barrière, le champ élevé qui y règne, et qui par hypothèse est indépendant de la tension appliquée, diminuera la recombinaison géminée comme le montre le calcul d'ONSAGER. Mais pour obtenir une augmentation d'un facteur 4, avec un rapport pente/ordonnée à l'origine de $3{,}6\ 10^{-5}$ cm/V, il faut un champ $\simeq 10^5$ V/cm, sur 30 μ à chaque électrode. Le champ en volume serait alors très inférieur à ce qu'on calcule en divisant la tension appliquée V par l'épaisseur L du cristal, et le temps de transit observé devrait être beaucoup plus long que ce que prédit la formule simple, qui suppose un champ uniforme : $L^2/V\mu$. Or il n'en est rien. Le temps de transit coïncide, à la précision des mesures, avec cette valeur calculée, pour toutes les tensions appliquées. On ne peut donc expliquer les résultats de A et

B en disant que le rendement observé est anormalement élevé du fait de la diminution de la recombinaison géminée par le champ élevé d'une barrière de surface agissant sur les porteurs thermiques.

- On peut encore imaginer que le champ de cette hypothétique et peu vraisemblable barrière agit sur l'électron chaud avant sa thermalisation en augmentant κ_0 . Cette hypothèse ne peut être discutée quantitativement, puisque notre ignorance des propriétés de transport des électrons chauds est totale. Un raisonnement qualitatif permet cependant de la rejeter : nous venons de voir que le champ dans la barrière est $\ll 10^5$ V/cm, sinon on observerait des perturbations sur le temps de transit aux faibles tensions. Ce champ est donc du même ordre que celui qu'on atteint en volume aux tensions assez élevées : quelques 10^4 V/cm. Si un tel champ suffisait à perturber notablement κ_0 , on devrait voir le rendement croître beaucoup plus vite que ne le prévoit la théorie d'ONSAGER, sous excitation X et la fig. III,5 nous montre à l'évidence qu'il n'en est rien. Il faudrait donc encore supposer qu'il y a là un processus à "seuil" vers 3 10^4 V/cm : zéro au-dessous, et au-dessus si fort que $\kappa_0 \gtrsim \kappa_c$.

APPENDICE III.4.A

ROLES POSSIBLES DE LA FUSION DU CRISTAL ET DES PROCESSUS RADIOCHIMIQUES

Un exemple d'un tel processus est l'éjection d'un atome, soit après collision frontale, soit lorqu'une molécule a été portée dans un état dissociatif. Nous nous intéressons ici au rendement de scintillation et à la forme temporelle du signal. Les radicaux formés peuvent avoir plusieurs effets sur la scintillation. Ils peuvent piéger des porteurs, interférant avec la cinétique de recombinaison. Mais on a vu que celle-ci est très rapide, si bien que le piégeage est négligeable. Ils peuvent aussi piéger des excitons, entraînant une extinction non-radiative de ceux-ci. On observe en effet qu'un cristal continument irradié voit ses propriétés de scintillation modifiées ; en fait, cela n'est sensible que sur les triplets, sauf à des doses élevées. Or on a vu que l'essentiel de la scintillation lente a lieu hors de la trace initiale. Si donc on s'intéresse à une trace isolée, dans un cristal qui n'a pas été irradié par ailleurs, les radicaux ou impuretés créés dans la trace joueront un rôle négligeable, en première approximation, en ce qui concerne la scintillation.

Nous avons vu que la majeure partie de l'énergie déposée est très rapidement transférée au réseau. Une large quantité d'énergie déposée dans un petit volume peut entraîner sa fusion, et en effet, un modèle de dommages par le rayonnement de particules est basé sur cette idée de "thermal spike".

Pour avoir une limite supérieure à l'élévation de température due au passage d'un alpha dans l'Anthracène, on peut faire le calcul suivant. Le pouvoir d'arrêt maximum, vers 400 keV, est inférieur à 3.10^9 eV cm^2/g, d'après [65] et en appliquant la règle de BRAGG. La capacité calorifique à volume constant de l'Anthracène peut être calculée à partir de celle à pression constante [67].

$$C_p = 0{,}280 + 7.10^{-4}T \quad \text{cal.}$$

On calcule alors avec $R_o = 150$ Å un $\Delta T < 30°C$. Pour atteindre le point de fusion de l'Anthracène à 1 atmosphère, il faut supposer $R_o < 50$ Å. Même alors, évidemment, la fusion n'aura pas lieu, puisqu'elle doit se faire à volume constant.

Le milieu reste donc solide, et comme les paramètres utilisés varient lentement avec la température, on peut prendre leur valeur à 300°K.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

1) Pour une étude théorique des interactions électron-atome, en particulier dans l'approximation de BORN, voir
N.F. MOTT et H.W.S. MASSEY
"The theory of atomic collisions", Oxford 1965 (3è éd.)
en particulier, Ch. 5

2) Voir par exemple
M. INOKUTI
Rev. Mod. Phys., 43, 297 (1971)

3) A. HUMMEL, A.O. ALLEN et F.H. WATSON Jr
J. Chem. Phys., 44, 3431 (1966)

4) J.L. MAGEE, K. FUNABASHI et A. MOZUMDER
AEC Doc., COO-38-378 (1964)

5) J.P. DOERING et A.J. WILLIAMS
J. Chem. Phys., 47, 4180 (1967)

6) A. MOZUMDER et J.L. MAGEE
Rad. Res., 28, 203 (1966)

7) J. DELA[illegible] et J. HIRSCH
Solid State Comm., 4, 107 (1966)

8) R.G. KEPLER et F.N. COPPAGE
Phys. Rev., 151, 610 (1966)
F.N. COPPAGE et R.G. KEPLER
[illegible], AS 13, 127 (1966)

9) J. DELANY et J. HIRSCH
J. Chem. Phys., 48, 4717 (1968)

10) B. SANSAL et M. SCHOTT
Solid State Comm., 8, 1499 (1970)

11) W.G. PERKINS
J. Chem. Phys., 48, 931 (1968)

12) R.C. HUGUES
J. Chem. Phys., 55, 5442 (1971)

13) W. HUBER et A. SCHARMANN
Z. Physik, 236, 383 (1970)

14) Cette hypothèse n'a rien d'original. Elle est familière aux radiochimistes depuis que ceux-ci s'intéressent aux rendements de création de paires dans les liquides organiques, en particulier les alcanes.
Cf. la série
"Actions chimiques et biologiques des radiations" publiée chez Masson sous la direction de M. HAISSINSKY

15) Voir AJ. DEKKER
Solid State Physics, 6, 251 (1958) (F. Seitz et D. Turnbull Ed).

16) J. DELANY
Thèse, Londres (Birkbeck College) 1968

17) W. EHRENBERG et D.E.N. KING
Proc. Phys. Soc., 81, 751 (1963)

18) M. KAWABE, K. MASUDA et S. NAMBA
J. Appli. Phys., 43, 501 (1971)

19) A. MOZUMDER et J.L. MAGEE
J. Chem. Phys., 47, 939 (1967)

20) D.C. HOESTEREY
Communication personnelle

21) R.G. KEPLER et P.M. BEESOM
Cité par R.C. HUGUES, Réf. 12)

22) H.K. HARTMANN
Zeits. Angew. Phys., 14, 727 (1962)

23) G. KRAMER, M. GHALLA, J. CANFIELD
J. Chem. Phys., 45, 1346 (1966)

24) Y. WATANABE, N. SAITO, Y. INUISHI
Jap. J. Appl. Phys., 7, 854 (1968)

25) J. TURILL et H. KALLMANN
Zeits. Natinsforsch., 24a, 1347 (1969)

26) J. FREEMAN, H. KALLMANN et M. SILVER
Rev. Mod. Phys., 33, 553 (1961)

27) J.C. DERIAN
Rapport CEA, R3052 (1966)
Si η est le nombre d'électrons rétrodiffusés par électron incident, on a pour un élément léger de numéro atomique Z : $\eta \sim 10^{-2}$ Z, la perte d'énergie moyenne relative étant d'après
STERNGLASS
Phys. Rev., 95, 345 (1954)
$\Delta = 0{,}45 + 2\ 10^{-3}$ Z. Pour l'Anthracène de numéro atomique moyen 3 (compromis entre C et H tenant compte de la formule $C_{14}H_{10}$) $\eta = 0{,}03$ et $\Delta = 0{,}5$ soit une perte d'énergie par rétrodiffusion < 2 %

28) Pour une discussion du problème, voir
W. HEITLER
The quantum theory of radiation - en particulier § 22
(3è éd., 1954)

29) R.H. BATT, C.L. BRAUN et J.F. HORNIG
Appl. Opt., Suppl. 3, 20 (1969)

30) Cf J.B. BIRKS
"Theory and practice of scintillation counting"
Pergamon (1964)

31) Cf. W. HELFRICH in
"Physics and chemistry of the Organic Solid State"
M. Labes, D. Fox et A. Weissberger Ed., III,1 (1967) Wiley
J. FOURNY et G. DELACOTE
Chem. Phys. Let., 5, 495 (1970)

32) J. KLOPPENBURG et A. FLAMMERSFELD
Z. Physik, 196, 424 (1966)

33) P. LANGEVIN
Ann. Chim. et Phys., 28, 287 (1903)

34) Cf A. HUMMEL et A.O. ALLEN
J. Chem. Phys., 46, 1602 (1967)

35) N. GEACINTON et M. POPE
Proceedings, 2nd Int. Conf. on Photoconductivity,
Stanford (1969). E.M. Pell Ed., p. 289

36) Cf J.H. BAXENDALE et P. WARDMAN
Trans. Farad. Soc., 67, 2997 (1971)

37) A. HUMMEL et W.F. SCHMIDT
Rapport HMI-B 117 (1971), Hahn-Meitner Institude, Berlin

38) W.F. SCHMIDT et A.O. ALLEN
J. Phys. Chem., 72, 3730 (1968)

39) E. HAYON
J. Chem. Phys., 53, 2353 (1970)

40) G.R. FREEMAN et J.M. FAYADH
J. Chem. Phys., 43, 86 (1965)
P.H. TEWARI et G.R. FREEMAN
J. Chem. Phys., 51, 1276 (1969)

41) J.M. WARMAN et S.J. RZAD
J. Chem. Phys., 52, 485 (1970)

42) G.G. MEISELS
J. Chem. Phys., 41, 51 (1964)

43) W.F. SCHMIDT et A.O. ALLEN
J. Chem. Phys., 52, 2345 (1970)

44) W.F. SCHMIDT et A.O. ALLEN
J. Chem. Phys., 52, 4789 (1970)

45) R.M. MINDAY, L.D. SCHMIDT et H.T. DAVIS
J. Chem. Phys., 54, 3112 (1971)

46) M.G. ROBINSON, P.G. FUOCHI et G.R. FREEMAN
Can. J. Chem., 49, 3657 (1971)

47) P. AVAKIAN et R.E. MERRIFIELD
Mol. Cryst., 5, 37 (1968)

48) R.P. GROFF, R.E. MERRIFIELD et P. AVAKIAN
Chem. Phys. Let., 5, 168 (1970)

49) N.A. TOLSTOI et A.P. ABRAMOV
Sov. Phys. Solid State, 9, 255 (1967)

50) A. BERGMAN, M. LEVINE et J. JORTNER
Phys. Rev. Let., 18, 593 (1967)

51) S.D. BABENKO, V.A. BENDERSKII, V.I. GOLDANSKII, A.G. LAVRUSHKO et V.P. TYCHINSKII
Phys. Stat. Sol., b45, 91 (1971)

52) J. FOURNY, M. SCHOTT et G. DELACOTE
non publié

53) V. ERN
Phys. Rev. Let., 22, 343 (1969)

54) V. ERN
Communication privée

55) B. NICKEL et H. MAXDORF
Chem. Phys. Let., 9, 555 (1971)

56) E.L. FRANKEVITCH et I.S. KULESH
IV° Conférence sur la Physique et la Chimie des rayonnements. Evian 1970. A paraître

57) R.E. MERRIFIELD, P. AVAKIAN et R.P. GROFF
Chem. Phys. Let., 3, 155 (1969)

58) N.E. GEACINTON, M. POPE et F. VOGEL
Phys. Rev. Let., 22, 593 (1969)

59) J. CRANK
"Mathematics of Diffusion". Oxford (1956)

60) H. HECKMANN
Zeits. Physik, 157, 139 (1959)

61) T.A. KING et R. VOLTZ
Proc. Roy. Soc., A289, 424 (1966)

62) G. JAFFE
Annalen Phys., 42, 303 (1913)

63) F.J. KRATOCHWILL
Zeits Physik, 234, 74 (1970)

64) W. SCHOTT et A. FLAMMERSFELD
Zeits. Naturforsch., 21a, 1075 (1966)

65) C.W. WILLIAMSON, J.P. BOUJOT et J. PICARD
Rapport C.E.A. R 3042 (1966)

66) G. KLEIN et R. VOLTZ
Communication privée.

67) J.W. HILDEBRAND, A.D. DUSCHAK, A.H. FOSTER et C.W. BEEBE
J. Am. Chem. Soc., 39, 2293 (1917)